

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Fünfundsiebenzigster Band.

Mit 69 Figuren im Text und 5 Tafeln.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

1912.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

6

7

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 23. April 1912.

	Seite
FRANZ FISCHER und HANS PLOETZE, Untersuchungen im elektrischen Druck- ofen:	
I. Konstruktion des Ofens und sein Temperaturgefälle unter Druck. Mit 2 Figuren im Text. (5. März 1912.)	1
II. Strontiumperoxyd aus Strontiumoxyd und Sauerstoff. (5. März 1912.)	10
III. Versuche zur Darstellung von Bleidioxyd aus Bleioxyd und über die schwarzbraune Verbindung Pb_5O_8 . (5. März 1912.)	15
IV. Alkaliperoxyde direkt aus Alkalihydroxyden und Sauerstoff. Mit 1 Figur im Text. (5. März 1912.)	30
RUDOLF VOGEL, Über Cer-Aluminiumlegierungen. LXXIX. Mit 1 Figur im Text und 3 Tafeln. (5. März 1912.)	41
U. RAYDT, Über Gold-Silberlegierungen. LXXVIII. Mit 4 Figuren im Text. (28. Februar 1912.)	58
G. A. RANKIN nebst optischen Untersuchungen von F. E. WRIGHT, Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker. Über die hypothe- tische Verbindung $8CaO.Al_2O_3.2SiO_2$. (7. März 1912.)	63
ALBERT BRUN, Über das Verhalten des Spodumens beim Erhitzen. (5. März 1912.)	68
ERNST RUPPIN, Die hydrographisch-chemischen Methoden. Mit 9 Figuren im Text. (14. März 1912.)	69

Heft 2.

Ausgegeben am 7. Mai 1912.

W. SANDER, Über die Legierungen des Palladiums mit Antimon. LXXX. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (11. März 1912.)	97
ALFRED WEGENER, Die Erforschung der obersten Atmosphärenschichten. Mit 1 Figur im Text. (15. März 1912.)	107
ERNST WILKE-DÖRFURT, Über ein spektralanalytisches Verfahren zur Be- stimmung kleiner Mengen Rubidium neben viel Kalium. Mit 1 Fi- gur im Text. (13. März 1912.)	132
ARTHUR ROSENHEIM, Die Konstitution der Metawolframate (Schlußwort an Herrn H. COPAUX). (4. April 1912.)	141

	Seite
FRIEDR. BERWERTH und G. TAMMANN, Über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der „Neumannschen Linien“ im erhitzten Kamazit. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (5. März 1912.)	145
G. RUDOLF, Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur. (18. März 1912.)	160
PAUL NIOGLI, Die Gasmineralisatoren im Magma. Mit 25 Figuren im Text. (13. März 1912.)	161
R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON, Über einen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure. Mit 6 Figuren im Text. (16. März 1912.)	189
OTTO MULERT, Über die Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate. Mit 8 Figuren im Text. (14. März 1912.)	198

Heft 3.

Ausgegeben am 15. Mai 1912.

F. M. JAEGER und J. B. MENKE, Über die binären Systeme aus Tellur und Schwefel, und aus Tellur und Jod. Mit 4 Figuren im Text. (18. März 1912.)	241
F. M. JAEGER und H. J. DOORNBOSCH, Die Jodide der Elemente aus der Stickstoffgruppe. Mit 4 Figuren im Text. (18. März 1912.)	261
JUL. GEWECKE, Über die Thallisalze der Halogensauerstoffsäuren. (29. März 1912.)	272
D. STRÖMHOLM, Chromate und Quecksilberchlorid. (5. März 1912.)	277
B. BLEYER und BR. MÜLLER, Über Berylliumarseniate. (28. März 1912.)	285
R. F. WEINLAND und ERNST BÜTTNER, Über grüne und violette komplexe Chromiacetate. (28. März 1912.)	293
A. HANTZSCH, Notiz über alkalische Zinkhydratlösungen. (5. März 1912.)	371

Heft 4.

Ausgegeben am 25. Juni 1912.

M. DITTRICH und W. EITEL, Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöczschen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten. Mit 1 Figur im Text. (19. März 1912.)	373
---	-----

Register für die Bände 73—75.

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 75.

Untersuchungen im elektrischen Druckofen.

I. Konstruktion des Ofens und seine Temperaturgefälle unter Druck.

Von

FRANZ FISCHER und HANS PLOETZE.

Mit 2 Figuren im Text.

Öfen, welche gestatten, gleichzeitig bei höherer Temperatur und höherem Gasdruck zu arbeiten, sind mehrfach konstruiert worden, aber abgesehen von der Konstruktion von IPATIEW, welche nur für die relativ niederen Temperaturen geeignet ist, weil die Heizung von außen durch den Stahlmantel hindurch erfolgt, existiert keine Konstruktion, die für unsere Zwecke ohne weiteres verwendbar gewesen wäre. Am nächsten kommt unsere Konstruktion wohl derjenigen, die NERNST¹ seinerzeit zur Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes benutzt hat, sie unterscheidet sich jedoch wieder in manchen Punkten so sehr von dieser, daß wir glauben, eine vollständige Beschreibung geben zu sollen. Insbesondere scheint uns dies wichtig, weil häufig eine richtige Beurteilung der Versuchsergebnisse erst möglich wird, wenn man alle Eigenheiten des dazu verwendeten Apparates kennt. Unser Ofen sollte nun gestatten, z. B. in Sauerstoff von 100 Atmosphären Druck Temperaturen bis zu 1000° zu erreichen. Damit waren ohne weiteres gewisse Schwierigkeiten gegeben bezüglich der Dichtungen, denn wenn sich die Dichtungen in Berührung mit komprimiertem Sauerstoff erwärmen, geraten sie leicht in Brand, und der Ofen bläst ab, was uns anfangs auch einige Male passiert ist. Schließlich sind wir dann zu folgender Konstruktion gekommen, die sich im Laufe eines Jahres sehr gut bewährt hat.

Ein unglasiertes Porzellanrohr von 36 cm Länge, 15 mm lichter Weite, 2 mm Wandstärke, das zur Aufnahme von Schiffchen dienen sollte, wurde zunächst mit einer 1 mm dicken Schicht einer Paste aus feuchtem Aluminiumhydroxyd und Magnesiumoxyd bestrichen und vorsichtig getrocknet. Diese Paste ist nach GUNTZ² besonders

¹ Z. anorg. Chem. 1908, 415.

² GUNTZ, Bull. Soc. Chim. 27, 153—158; Chem. Centrbl. 1902 I, 901.

vorteilhaft zum Einbetten von Platindrähten. Auf dieselbe wurde ein Platindraht von 11.5 m Länge und 0.5 mm Durchmesser derartig aufgewickelt, daß die einzelnen Windungen einen Abstand von ca. 1.5 mm hatten und die freien Enden sich in Abständen von 3 cm von den Enden des Porzellanrohrs befanden. Alsdann wurde eine 1 mm starke Schicht oben beschriebener Paste aufgetragen und noch feucht

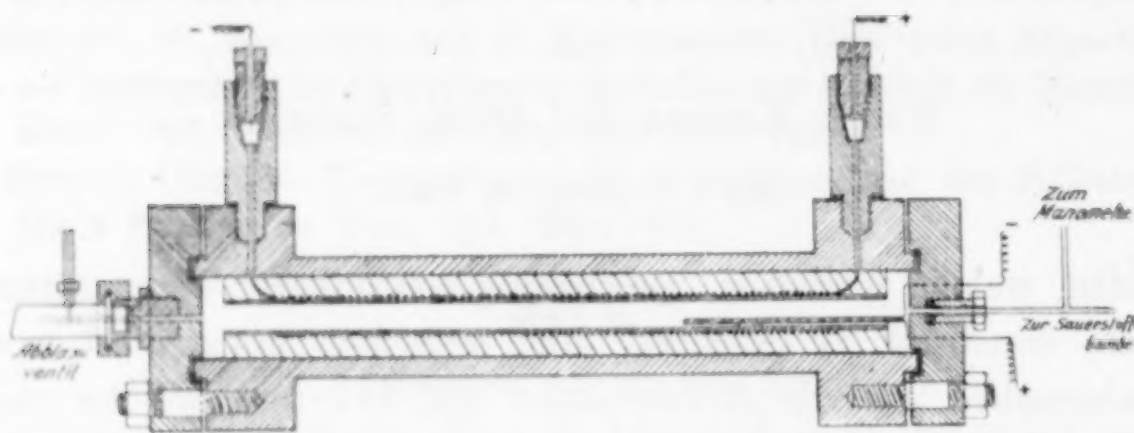


Fig. 1.

mit einer Schicht Asbestpapier umwickelt. Nach der Trocknung im Dampfschrank wurde über das Asbestpapier Asbestschnur von 1 mm Stärke gewickelt, und zwar eine Schicht, Windung an Windung, so daß das Ganze einen festen Halt bekam. Jetzt wurde zunächst vorsichtig das Porzellanrohr samt seinen Bekleidungen über dem Bunsenbrenner erwärmt und später die Erhitzung mit Teclubrennern bis zu heller Rotglut getrieben. Dieses Verfahren hatte den Zweck, organischen Stoffe aus dem Asbest zu entfernen, um explosionsartige Verbrennungen unter dem späteren hohen Sauerstoffdruck zu vermeiden. An der Färbung der Asbestschnur konnte man gut das Ende des Ausglühprozesses, der ungefähr 1 Stunde dauerte, erkennen. Nachdem das Rohr auf ca. 50° abgekühlt war, wurde auf die Asbestschnur eine 1 mm starke Schicht feuchter Paste gestrichen und sorgfältigst in die Poren eingerieben. Das noch warme Rohr ließ einen Teil der Pastenfeuchtigkeit während des Einreibens verdampfen, so daß schließlich die Paste innig mit der Asbestschnur verbunden wurde. Nun folgte wieder eine Schicht Asbestpapier, Trocknen im Dampfschrank, eine Schicht Asbestschnur, Ausglühen, eine Schicht Paste und so fort bis das Porzellanrohr mit einer 12 mm starken Schicht der schalenartig angeordneten Materialien umgeben war. Auf diese Weise gelangte man zu einem bei hoher Temperatur im Sauerstoff beständigen und sehr porösen Wärmeisolationsmantel. Auf Porosität bei angemessener

Festigkeit mußte deshalb besonders geachtet werden, damit ein schneller Gasausgleich ermöglicht werden konnte. Um die oberste Schicht möglichst haltbar zu machen, wurde sie mit Wasserglaslösung bestrichen und scharf getrocknet. Der fertige elektrische Ofen wurde nun in ein Rohr aus weichem Stahl von 1 cm Wandstärke geschoben, in das er genau hineinpaßte. Die Form des Stahlrohres geht aus Fig. 1 hervor. Es hat eine Länge von 39 cm. An den Enden besitzt es starke Flanschen, massive Verdickungen, die 4.5 cm breite, 3 cm starke Ringe bilden, und an denen ein Flanschenverschluß mit je fünf Muttern hergestellt werden kann. Die Anordnung ist ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich. Auf den ringförmigen Verdickungen des Stahlrohres befindet sich je ein Stahlstutzen mit einer 4 mm-Bohrung bis ins Innere des Rohres. Durch diese Bohrungen wurden, mit Asbest isoliert, Zuleitungen zum elektrischen Ofen geführt. Dieselben bestehen aus einem 10 cm langen Stück dreifachen zusammengedrillten Platindrahtes von 0.5 mm Stärke, an dessen eines Ende ein starker Kupferdraht hart angelötet ist. Die Platinenden der Zuleitungen wurden im Innern des Stahlrohres mit Hilfe einer langen flachen Zange mit den freien herausragenden Heizdrahtenden des Ofens verdreht. Die Kupferdrähte wurden druckdicht durch die oberen Enden der Stahlstutzen hindurchgeführt, und zwar auf die aus Fig. 1 ersichtliche Weise. Der Stahlstutzen besitzt oben eine weite Bohrung mit eingeschnittenem Gewinde. Vom unteren Ende des Gewindeschnittes setzt sich die Bohrung konisch fort bis zu einem Absatz, in dessen Zentrum die feine Bohrung beginnt, die bis ins Innere des Stahlrohres führt. Ein Vulkanfaserkonus, ebenfalls durchbohrt, paßt genau in den konischen Teil des Stahlstutzens und sitzt auf dem Absatz auf. Eine zentral durchbohrte Mutter mit konischem Ansatz kann nun von oben in den Stutzen hineingeschraubt werden. Ihr konischer Ansatz trifft bald auf den Vulkanfaserkonus und preßt diesen zusammen. Da der Vulkanfaserkonus nur nach seiner zentralen Bohrung hin ausweichen kann, so preßt er sich bei weiterem Anziehen der Mutter an den durch ihn geführten Kupferzuleitungsdraht heran und umschließt denselben vollkommen dicht. Das Vulkanfaser befindet sich in einem Teile des Apparates, der kalt bleibt, die Gefahr einer Verbrennung im komprimierten Sauerstoff ist also ausgeschlossen. Der Kupferdraht ist im Innern des Stahlstutzens sorgfältig mit dünnem Porzellanrohr isoliert und an seinen herausragenden Enden mit Anschlußklemmen versehen.

Den Verschluß des Stahlrohres bilden zwei 3 cm starke Stahldeckel, die mit einer ringförmigen Nute versehen sind (siehe Fig. 1). Dieselbe paßt genau auf eine ringförmige Erhöhung der beiden flanschenartigen Wülste des Stahlrohres. Die Dichtung besorgt ein Ring aus hartem Vulkanfiber. Der eine Deckel besitzt innerhalb des Dichtungsringes drei Bohrungen, zwei zur Durchführung der Drähte eines Thermoelementes, eine für die Zuführung des Sauerstoffs. Das Thermoelement aus Platin-Platinrhodium¹ ist geschützt durch ein dünnes einseitig geschlossenes Rohr aus Marquardtmasse,² das eine Länge von 12 cm besitzt. Die Lötstelle befindet sich am Ende des ersten Drittels im Porzellanrohr des elektrischen Ofens. Die beiden Drähte wurden auf dieselbe Weise druckdicht durch den Deckel geführt, wie die Kupferdrähte durch die Stahlstutzen.³ Die herausragenden Enden sind auf eine Länge von 15 cm mit Kapillarschlauch umgeben, der mit Gummikitt am Deckel befestigt ist. Diese Maßnahme dient zur Isolation vom Kühlwasser. Die Sauerstoffzufuhr geschieht mit Hilfe eines Kupferrohres von 5 mm äußerem Durchmesser. Die Eindichtung desselben in den Deckel ist aus Fig. 1 ersichtlich. Das Kupferrohr endigt in eine kleine durchbohrte Messingscheibe. Beim Anziehen der das Kupferrohr umschließenden Mutter drückt das untere Ende derselben auf die Messingscheibe, die sich ihrerseits gegen eine durchbohrte Vulkanfiberscheibe preßt. Diese sitzt auf einem Absatz der Bohrung im Stahldeckel auf und bewirkt somit die Dichtung. Der andere Deckel besitzt nur eine Bohrung, und zwar für das Abblaseventil. Es wurde ein Desagaventil verwendet, das eine äußerst feine Einstellung erlaubt, und dessen Wirkungsweise darin besteht, daß ein langgestreckter, sich ganz allmählich verjüngender Metallkonus mit Hilfe eines Schraubengewindes in einen anderen den ersten genau umschließenden Metallkonus hineingepreßt werden kann. Ein seitliches Ansatzrohr gestattet den Austritt der Gase.

Um im elektrischen Druckofen mit hoher Temperatur unter hohem Druck arbeiten zu können, mußte der Stahlmantel natürlich gut gekühlt werden, da derselbe sonst hätte weich werden und ungünstigenfalles sogar im Sauerstoff verbrennen können. Deshalb wurde für kräftige Wasserkühlung gesorgt, indem der ganze Apparat

¹ Von Heraeus, Hanau.

² Bezogen von der Königlichen Porzellanmanufaktur, Berlin.

³ In der Figur nicht ausgeführt.

in einen passenden Trog aus starkem lackierten Eisenblech mit Zu- und Abfluß gesetzt wurde.

Das Anziehen der Verschlußmutter des Stahlrohres erforderte eine durchaus unverschiebbare Lagerung des Druckofens. Außerdem sollten sämtliche Zuleitungen bequem zugänglich und die Wasserkühlung schnell zu entfernen sein. Diese notwendigen Erfordernisse führten zur Konstruktion eines eisernen Gestelles, dessen Form und

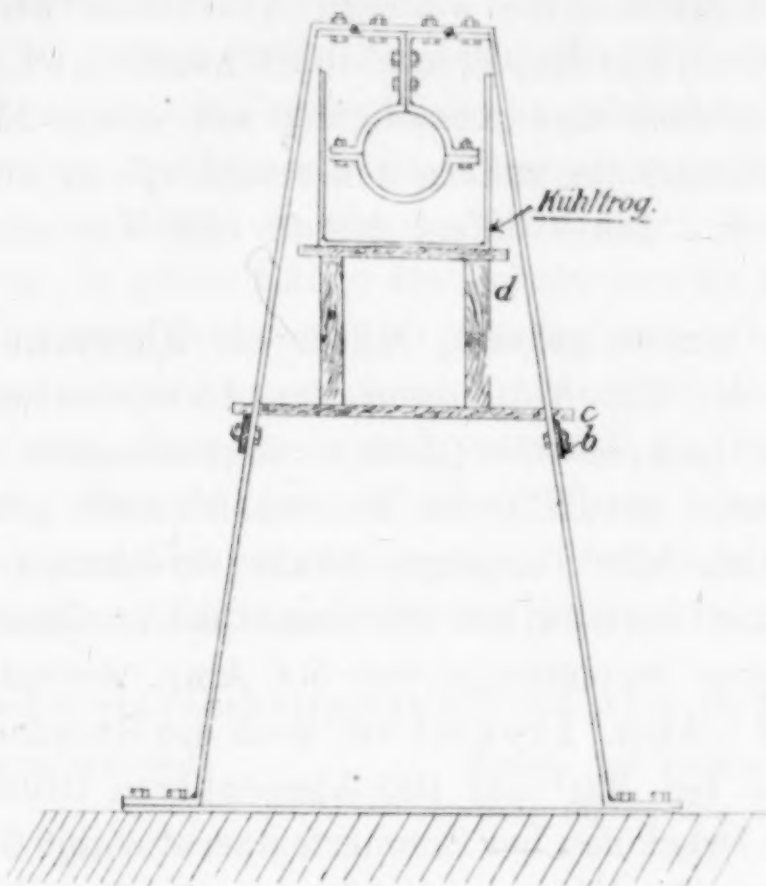


Fig. 2.

Verwendung aus Fig. 2 hervorgeht. 1.3 cm starkes, 5.2 cm breites Bandeisen wurde zu dem aus der Figur ersichtlichen Querschnitt geschmiedet, und zwar in doppelter Ausführung. Von der Mitte des oberen Querträgers (a) ragen Schellen aus demselben starken Material nach unten. Dieselben umklammern das Stahlrohr des Druckofens¹ dicht an den beiden ringförmigen Wülsten. Starke Längs- und Querversteifungen halten das ganze Gestell fest zusammen. Auf dem mittleren Querträger (b) ist ein Holzboden (c) angebracht, der einen Tisch (d) trägt. Die Füße desselben sind sowohl mit dem Holzboden als auch mit der Tischplatte durch Scharniere derartig verbunden, daß sich der Tisch leicht auf- und niederklappen läßt. Haken dienen zur Verankerung des aufgeklappten Tisches. Auf der Tischplatte steht der Kühltrog, den man durch die Klapp-

¹ Der Druckofen ist in der Fig. 2 fortgelassen, da die Stahlwülste die Schellen verdecken würden.

vorrichtung leicht vom Druckofen entfernen kann, ohne ihn forttragen zu müssen. Die Füße des Eisengestelles, die durch Querbänder verbunden sind, wurden durch starke Holzschrauben fest im Fußboden verankert. Auf diese Weise blieb der Druckofen stets in derselben stabilen Lage und ließ sich leicht bedienen. Der Verschlußdeckel mit der Sauerstoffzuführung brauchte während langer Versuchsreihen nicht geöffnet zu werden, so daß das Kupferrohr seine Form behielt und die weiteren Anschlüsse keiner Bewegung ausgesetzt waren. Das Kupferrohr führt nämlich zu einem T-Stück aus Messing, dessen eine Abzweigung mit einem Manometer verbunden ist, während die andere den Anschluß zu einer Sauerstoffbombe vermittelt. Diese liefert den für die Versuche notwendigen Sauerstoffdruck.

Der Ofen wurde geheizt, indem die Klemmen seiner Platinwicklung an die 220 Voltleitung des Laboratoriums unter Vorschaltung von Lampenwiderständen angeschlossen wurden. Die Temperatur wurde mit Hilfe des Thermoelementes gemessen, dessen Drähte zu einem mit Temperaturskala versehenen Millivoltmeter führten. Um die Lötstelle bei 100 Atmosphären Druck auf 200° zu bringen, war eine Stromstärke von 5.4 Amp. notwendig, für 700° brauchte man 7.1 Amp. Erwähnt sei noch die Gasausdehnung durch Erhitzung. Um bei 300° auf 100 Atmosphären Druck zu kommen, mußte man den Druckofen bei Zimmertemperatur mit 68 Atmosphären beschicken. Zur Erreichung von 100 Atmosphären bei 700° waren vor dem Anheizen nur 52 Atmosphären Sauerstoff in den Ofen zu pressen.

Eine notwendige Bedingung vor Beginn der eigentlichen Versuche war die Untersuchung der Temperaturverhältnisse des angeheizten Ofens bei hohem Druck. Bei näherer Betrachtung erscheinen sie als nicht sehr einfach. Das fließende Wasser bewirkt energische Kühlung der äußeren Eisenmassen. Gegen die abkühlende Wirkung des Stahlrohres ist die komprimierte heiße Sauerstoffsäule im Innern des Porzellanrohres geschützt durch den dicken porösen Wärmeisulationsmantel. Dagegen steht sie naturgemäß in Verbindung mit den beiden Verschlußdeckeln, deren Kühlwirkung um so intensiver sein muß, je höher der Druck ist. Es ergibt sich aus dieser Tatsache, daß im Innern des Porzellanrohres von seiner Mitte zu den Enden hin ein Temperaturgefälle herrschen muß. Bei Atmosphärendruck war das Temperaturgefälle im Ofen relativ gering, ca. 30° zwischen Mitte und Ende, wenn die Mitte

700° hatte. Ganz anders aber liegt die Sache, wenn hoher Gasdruck im Ofen herrscht. Dieses Temperaturgefälle für die verschiedenen Temperaturen unter dem festgesetzten Arbeitsdruck von 100 Atmosphären möglichst genau zu bestimmen, war eine notwendige Aufgabe. Sie wurde folgendermaßen gelöst: Es wurden Salze ausgewählt, auf deren Schmelzpunkt ein Druck von 100 Atmosphären bekanntlich keinen nennenswerten Einfluß ausübt, und die sich beim Schmelzpunkt noch nicht zersetzen: KNO_3 , Smp. 340°, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Smp. 575°, Na_2SO_4 , Smp. 880°. Zunächst wurde ein wenig feingepulvertes KNO_3 in ein offenes Jenaer Glasrohr gebracht, das so lang war wie die Entfernung der Lötstelle des Thermoelementes von der Öffnung des Ofens. Alsdann wurde das Salz durch Klopfen zu einer feinen Linie über die ganze Länge des Rohres verteilt und in den Ofen geschoben. Nun wurden unter 100 Atmosphären Druck, bei 150° anfangend, verschiedene Temperaturen, an der Lötstelle des Thermoelementes gemessen, dargestellt und jedesmal die Schmelzzone des Salzes gemerkt. Man bekam auf diese Weise immer drei Punkte von sicher bekannter Temperatur: erstens die Lötstelle des Thermoelementes, zweitens und drittens die beiden Endpunkte der Schmelzzone.

Temperaturverhältnisse bei 100 Atm. Druck.

Thermoelement

Temp. der heißesten Stelle
(Mitte des Ofens)

200	290
225	320
250	350
275	380
300	410
325	440
350	470
375	500
400	530
425	560
450	590
475	620
500	650
525	680
550	710
575	740
600	770
625	800
650	830
675	860
700	890

Die Temperatur wurde bei jedem folgenden Versuche um 50° , zuletzt um 100° erhöht, bis man schließlich bei 700° anlangte. Von 300° ab wurde als Schmelzsubstanz $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ verwendet, von 500° ab Na_2SO_4 . Das Resultat der ganzen Versuchsreihe war, daß in der Mitte des 36 cm langen Heizrohres auf eine Entfernung von nur 5—6 cm eine konstante Temperatur herrschte. Je höher die Temperatur war, desto größer war das Temperaturgefälle von der Mitte des Porzellanrohres, also der heißesten Stelle, über die Lötstelle des Thermoelementes zu den Verschlußdeckeln hin. Aus der folgenden Tabelle ersieht man, welche Temperatur der heißesten Stelle des Ofens zu der am Thermoelement beobachteten gehört. Das Thermoelement war deshalb nicht in der Mitte des Ofens angebracht, weil wir sonst keinen Platz für die Schiffchen mit der Substanz gehabt hätten.

Die Zahlen sind, wie man sieht, etwas abgerundet und besitzen für die heißesten Stellen eine Genauigkeit von 20° . Es ist selbstverständlich, daß ein Druckofen, der ein derartiges Temperaturgefälle besitzt, für genaue Untersuchungen physikalisch-chemischer Natur nicht zu verwenden ist. Auch für rein präparative Versuche, bei denen es auf einen gleichmäßig temperierten Reaktionsraum ankommt, scheint seine Benutzung nicht angebracht. Doch hat er sich von größtem Vorteile erwiesen für neue Untersuchungen von überwiegend qualitativer Natur. Man kann mit dem konstruierten Druckofen dank seines Temperaturgefälles gewissermaßen eine ganze Reihe von Versuchen mit einem Male vornehmen, Untersuchungen bei verschiedenen zusammenhängenden Temperaturen. Die Wahrscheinlichkeit, die Bedingungen zu neuen Synthesen zu finden, ist größer bei Verwendung des beschriebenen Druckofens mit einer vollständigen Temperaturskala, als in einem Apparat mit gleichmäßiger Temperatur.

Zur Vervollständigung der Beschreibung des Druckofens soll kurz seine Anwendungsweise geschildert werden. Nach Beschickung des Porzellanrohres wird der Verschlußdeckel fest aufgeschraubt und das Abblaseventil zuge dreht. Alsdann wird die Kühlvorrichtung von unten her über den Druckofen geschoben und durch Aufrichten des Klapptisches festgestellt. Nachdem der Wasserzufluß reguliert ist, wird der Verschluß der Sauerstoffbombe vorsichtig geöffnet. Vorsicht ist notwendig, da man naturgemäß ohne Reduzierventil arbeitet. Ist der Druck im Manometer bis zur gewünschten Höhe, die sich nach der anzuwendenden Temperatur richtet, gestiegen, so dreht man das Ventil der Bombe fest zu. Man hat jetzt darauf zu achten,

daß aus dem unter Wasser befindlichen Druckofen kein Gas entweicht. Es wurde gewöhnlich mit 5 Amp. zu heizen angefangen und die Stromstärke, die durch den steigenden Widerstand der Platinwicklung sinken mußte, auf dieser Höhe erhalten, bis die Temperatur konstant war. Alsdann wurde die Stromstärke auf die notwendige Höhe gebracht. Nach Beendigung des Versuches wird zunächst der Strom ausgeschaltet und so lange gewartet, bis sich der Ofen vollständig abgekühlt hat. Das Ende der Abkühlung wird in Anbetracht des hohen Druckes und der gut leitenden Eisenmassen meistens in 10 Minuten erreicht, wobei der Druck ungefähr auf den ursprünglichen sinkt. Alsdann wird der Wasserzufluß abgestellt, der Kühltrog entleert und gesenkt. Nachdem der Druck durch das Abblaseventil herausgelassen ist, kann die Öffnung des Verschlußdeckels geschehen. Es sei noch bemerkt, daß der Druckofen bei sämtlichen im folgenden beschriebenen Versuchen absolut dicht gehalten hat.

Charlottenburg, Elektrochemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Untersuchungen im elektrischen Druckofen.

II. Strontiumperoxyd aus Strontiumoxyd und Sauerstoff.

Von

FRANZ FISCHER und HANS PLOETZE.

Die Darstellung von Bariumperoxyd durch Erhitzen von Bariumoxyd im Luftstrom ist ein bekanntes chemisches Verfahren; auch wissenschaftlich ist die Reaktion genau untersucht. Unter anderen hat LE CHATELIER¹ die Dissoziationsspannung des Sauerstoffs für die verschiedenen Temperaturen beim Bariumperoxyd ermittelt. Wir geben die Tabelle hier wieder.

Spannung in mm	bei Temperatur	Spannung in mm	bei Temperatur
20	525°	260	735°
25	555°	340	750°
65	650°	510	775°
80	670°	620	785°
210	720°	670	790°

Bei ca. 700° erreicht die Sauerstofftension des Bariumoxyds den Sauerstoffpartialdruck der Luft, ca. 150 mm Hg, $\frac{1}{5}$ Atmosphäre. Bei ca. 800° würde die Zersetzung des BaO₂ in einer Sauerstoffatmosphäre vor sich gehen, da bei dieser Temperatur die Sauerstofftension 760 mm erreicht. Man ersieht hieraus, daß Bildungstemperatur und Zersetzungstemperatur des BaO₂ bei gewöhnlichem Luftdruck sehr günstig liegen, so daß eine direkte Synthese möglich ist.

Wie gestalten sich die Verhältnisse nun beim Strontiumoxyd und Calciumoxyd? Beide nehmen beim Glühen im Sauerstoffstrom von 1 Atmosphäre keinen Sauerstoff auf. Zwar will STRUVE² durch Erhitzen der Karbonate minimale Mengen von Peroxyd erhalten haben. Doch gelang es uns nicht, durch Erhitzen von reinem SrCO₃ in einem kleinen Heraeustiegelofen und Darüberleiten von Sauerstoff eine Spur von SrO₂ zu erhalten.

SrO₂ und CaO₂ sind bis jetzt nur auf nassem Wege erhalten worden. Beim Zusammenbringen der wässerigen Hydroxydlösungen

¹ LE CHATELIER, *Compt. rend.* **115** (1892), 654.

² STRUVE, *Ann. d. Chem.* **11**, 22.

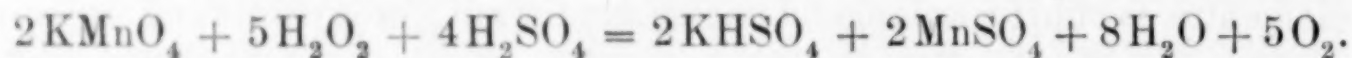
mit Wasserstoffperoxyd fallen die Peroxydhydrate $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ aus, die bei ca. 100° ihr Wasser abgeben und die wasserfreien Peroxyde zurücklassen. SrO_2 schmilzt nach den Angaben der Literatur bei Rotglut und gibt bei höherer Temperatur Sauerstoff ab. CaO_2 schmilzt nicht bei Rotglut, zersetzt sich aber schon bei dieser Temperatur. Die Sauerstofftensionskurven beider Peroxyde sind nicht bekannt. Doch kann man vermuten, daß bei der Temperatur, bei der die Bildungsgeschwindigkeit genügend wäre, ihre Dissoziationsspannung größer als eine Atmosphäre ist. Anderenfalls wäre nicht einzusehen, weshalb sie sich nicht in einer dem BaO_2 analogen Weise unter gewöhnlichem Luftdruck bilden sollten. Hoher Sauerstoffdruck ließ also eine direkte thermische Bildung der Peroxyde möglich erscheinen.

Synthese des Strontiumperoxyds.

Drei Porzellanschiffchen wurden mit SrO beschickt, das aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ durch starkes Glühen an der Luft gewonnen war. Sie wurden hintereinander in das Porzellanrohr des Druckofens geschoben, so daß das erste die geschützte Lötstelle des Thermoelementes berührte, das zweite an das erste stieß und das dritte an das zweite. Auf diese Weise befand sich in jedem Teile des Reaktionsraumes, beim Erhitzen immer einer bestimmten Temperaturzone entsprechend, etwas Substanz. Diese wurde nun 45 Minuten lang einer Einwirkung von 100 Atmosphären Sauerstoffdruck bei einer Erhöhung der Temperatur auf 800° an der heißesten Stelle ausgesetzt. Das Thermoelement zeigte 620° . Nach dem Abkühlen und Abblasen des Sauerstoffs wurden die Schiffchen vorsichtig herausgezogen und in derselben Reihenfolge wie im Ofen aufgestellt. Alsdann wurden sie von dem ersten, das die Lötstelle des Thermoelementes berührte, anfangend nacheinander auf Peroxydbildung untersucht. Zu diesem Zwecke gelangte die empfindliche Reaktion auf Wasserstoffperoxyd mit Titansäure zur Anwendung. Die zu untersuchende Substanz wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dabei gut mit Wasser gekühlt; alsdann wurde Titansäurelösung hinzugefügt und auf Gelbfärbung beobachtet. Der ganze Inhalt jedes Schiffchens wurde auf diese Weise behandelt. Für das Schiffchen in der heißesten Zone ergab sich keine Reaktion auf Wasserstoffperoxyd. Das zweite, mittlere, dagegen zeigte schwache, das dritte starke Wasserstoffperoxydreaktion. Es geht hieraus hervor, daß das letzte Schiffchen unter den für Peroxydbildung relativ günstigsten

Bedingungen während des Versuches gestanden hatte. Die Temperatur der heißesten Stelle hätte also bedeutend niedriger sein können. Als zweiter Versuch wurde Strontiumoxyd eine Stunde lang unter 104 Atmosphären Sauerstoffdruck bei einer Temperatur von 290° an der heißesten Stelle (Thermoel. 200°) im Druckofen behandelt. Es erfolgte keine Bildung von SrO_2 . Alsdann wurde in einem dritten Versuche SrO einem Druck von 104 Atmosphären Sauerstoff bei einer Temperatur¹ von 530° (Thermoel. 400°) eine Stunde lang ausgesetzt. Die Substanz befand sich in zwei hintereinander gestellten, in je 10 Fächer geteilten Porzellanschiffchen. Fach 1 berührte das Thermoelement, Fach 20 befand sich in verhältnismäßig kalter Zone. Das Resultat war folgendes: In Fach 2 bis 10 war die Substanz gesintert, Fach 1—10 ergab eine starke Reaktion auf Wasserstoffperoxyd, Fach 11—14 zeigte deutliche Titanreaktion, Fach 15 schwache und Fach 18—20 keine Reaktion. Die Sinterung kann als äußerer Beweis der Bildung von Strontiumperoxyd gelten, da nach der Literatur, SrO_2 bei Rotglut schon schmilzt, SrO aber noch nicht.

Um die Sinterung zu vermeiden, wurde beim nächsten Versuche die Temperatur um 100° niedriger genommen. Es wurde Strontiumoxyd unter 98 Atmosphären Sauerstoffdruck bei 410° (Thermoel. 300°) $1\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt. Diese Temperatur erwies sich als die günstigste. Unmittelbar am Thermoelement zeigte die Substanz nach dem Versuche schwache Peroxydreaktion, an der heißesten Stelle starke, und zwar in einer Ausdehnung von ca. 8 cm; von da ab wurde die Reaktion wieder schwächer bis zu dem Teile, wo keine Reaktion mehr erfolgte. Von zwei Proben der heißesten Zone wurden die Ausbeuten durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt nach der Gleichung:



Die erste Probe ergab 15% SrO_2 -Gehalt der abgewogenen Substanz; die zweite besaß 16% SrO_2 -Gehalt.

Als letzter Versuch in dieser Reihe wurde Strontiumoxyd, das durch Glühen von Strontiumhydroxyd hergestellt war, unter 76 Atmosphären Sauerstoffdruck einer Temperatur von ca. 520° (Thermoelement 390°) $1\frac{1}{2}$ Stunde lang ausgesetzt. Das Ergebnis ließ ebenfalls starke Peroxydbildung erkennen. Die stärksten Reaktionen

¹ Die Temperaturangaben ohne weitere Bezeichnung beziehen sich von jetzt ab stets auf die heißeste Stelle des Druckofens.

erfolgten bei den Proben, die ca. 9 cm vom Thermoelement entfernt waren.

Bemerkenswert ist, daß bei sämtlichen Versuchen die Substanz, die auf Titansulfat mit Gelbfärbung reagierte, einen grauen Schimmer besaß. Man konnte so rein äußerlich die Reaktionszone deutlich erkennen.

Die angestellten experimentellen Untersuchungen zeigen die Möglichkeit der direkten Synthese von SrO_2 aus SrO und O auf thermischem Wege entsprechend der theoretischen Anschauungen unter Verwendung eines hohen Sauerstoffdruckes. Der letzte Versuch zeigt die Möglichkeit der Bildung schon bei 76 Atmosphären Sauerstoff. Die günstigste Bildungstemperatur unter den angewandten Druckverhältnissen scheint ca. 400° zu sein.

Versuche zur thermischen Darstellung von CaO_2 .

Nachdem die Synthese des Strontiumperoxyds im Druckofen geglückt war, wurde versucht, Calciumperoxyd auf ähnliche Weise zu erhalten. Doch scheinen die Reaktionsbedingungen für diese Synthese mit dem konstruierten Druckofen nicht verwirklicht werden zu können. Folgende Versuche wurden zunächst angestellt: CaO , dargestellt durch Glühen sowohl von Nitrat als auch von Hydrat, wurde erstens unter einem Sauerstoffdruck von 104 Atmosphären einer Temperatur von 410° (Thermoel. 300°) $1\frac{3}{4}$ Stunde lang ausgesetzt, zweitens unter 107 Atmosphären einer Temperatur von 530° (Thermoel. 400°) 1 Stunde lang, drittens unter 102 Atmosphären einer Temperatur von 770° (Thermoel. 600°) 1 Stunde lang. Die genaue Untersuchung der einzelnen Substanzproben ergab in keinem Falle eine auf Peroxydbildung hinweisende Reaktion. Es geht hieraus hervor, daß bei der Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit für unsere experimentellen Untersuchungen groß genug ist, um eine Peroxydbildung nach angemessener Zeit erkennen zu können, die Sauerstofftension des CaO_2 größer sein muß als 100 Atmosphären. Immerhin wäre es denkbar, bei 100 Atmosphären durch Katalysatoren die Synthese zu ermöglichen. Aus dieser Erwägung heraus wurden Versuche angestellt, zunächst bei gewöhnlichem Druck, dann unter 100 Atmosphären Sauerstoffdruck. Dem Calciumoxyd wurden kleine Mengen verschiedener Stoffe innigst beigemischt, und jedes Gemenge vor der Behandlung mit Sauerstoff über dem Gebläse im Platintiegel bis zur Sinterung erhitzt. Als Katalysatoren wurden verwendet: Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Ka-

liumhydroxyd, Natriumsulfat, Ceroxyd, Eisen. Die Versuche hatten sämtlich ein negatives Resultat. Versuche zur Katalyse mit Calciumhalogenverbindungen sind von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Da STRUVE, wie oben bemerkt, Spuren von CaO_2 durch Erhitzen von CaCO_3 bekommen haben will, so wurde auch dieser Körper einer Behandlung im Druckofen unterzogen. Die von LE CHATELIER¹ gemessenen Dissoziationsspannungen der Kohlensäure im CaCO_3 sind folgende:

547°	27 mm Hg	745°	289 mm Hg
610°	46 „ Hg	810°	678 „ Hg
625°	56 „ Hg	812°	753 „ Hg
740°	255 „ Hg	865°	1333 „ Hg

Calciumkarbonat wurde unter 100 Atmosphären Sauerstoffdruck einer Temperatur von 540° (Thermoel. 410°) 3 Stunden lang ausgesetzt. In einem zweiten Versuche wurde dem kohlensauren Kalk fein verteiltes Eisen als Katalysator beigemischt und die Temperatur auf 690° (Thermoel. 530°) erhöht. Doch zeigte die Substanz nach den Versuchen an keiner Stelle des Temperaturintervalles eine Titanreaktion.

Die vorliegenden Untersuchungen haben also ergeben, daß man im elektrischen Druckofen Strontiumperoxyd aus Strontiumoxyd herstellen kann, nicht aber Calciumperoxyd aus Calciumoxyd, und voraussichtlich ist der letztere Umstand so zu erklären, daß bei der zur Reaktion notwendigen Temperatur der Dissoziationsdruck des Calciumperoxyds schon größer ist als die von uns anwendbaren 100 Atmosphären. Trotzdem läßt sich die Darstellung von Calciumperoxyd durch Verwendung geeigneter Katalysatoren sehr wahrscheinlich erreichen, vielleicht ähnlich wie bei dem sogenannten POLZENIUSSchen Gemisch, wo man die Stickstoffaufnahme des Calciumkarbids durch Zusatz von 10% Calciumchlorid beschleunigt. Wir haben diese naheliegenden Versuche jedoch nicht mehr ausgeführt, weil von anderer Seite diesbezügliche Versuche bereits im Gange sind (Herr BERGIUS in Hannover), und weil wir mittlerweile noch einige Dinge gefunden hatten, die uns mehr interessierten. Darüber berichten wir in der nächsten Arbeit.

¹ LE CHATELIER, *Compt. rend.* 102 (1886), 1243.

Charlottenburg, Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule, im Februar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Untersuchungen im elektrischen Druckofen.

III. Versuche zur Darstellung von Bleidioxyd aus Bleioxyd und über die schwarzbraune Verbindung Pb_5O_8 .

Von

FRANZ FISCHER und HANS PLOETZE.

Die höheren Bleioxyde, deren Entstehung beim Erhitzen von PbO bei Gegenwart von Sauerstoff bisher beobachtet worden ist, sind die folgenden:

1. Pb_3O_4 , Mennige, rot, beim Erhitzen von PbO an der Luft auf ca. 500°C .

2. Pb_2O_3 , gelblich, dargestellt durch Erhitzen von PbO an der Luft auf höchstens 350° .

Die Mennige wird bekanntlich als Orthoplumbat des Bleioxyds, die Verbindung Pb_2O_3 als Metaplumbat aufgefaßt. Das Bleidioxyd selbst wurde bisher noch nie durch Erhitzen von PbO an der Luft erhalten. Das liegt daran, daß die Temperatur, bei der die Oxydation merklich vonstatten geht, für die Existenzmöglichkeit des PbO_2 unter normalen Bedingungen zu hoch ist. Das Auftreten des PbO_2 im Druckofen in irgendeinem Gebiete des Temperaturgefälles mußte sehr scharf zu erkennen sein, da das PbO_2 durch seine schwarzbraune Farbe leicht vom Pb_2O_3 und Pb_3O_4 zu unterscheiden ist.

Von den Bleioxyden am beständigsten bei höherer Temperatur ist PbO . Die Zersetzung des PbO_2 an der Luft liefert bei 350° zunächst Pb_2O_3 ; bei stärkerem Erhitzen geht dasselbe in Pb_3O_4 über. Oberhalb 550° ist auch Mennige nicht mehr beständig, sie geht unter Abspaltung von Sauerstoff in PbO über. Dieses Verhalten der Mennige ergibt sich aus den von LE CHATELIER¹ beobachteten Dissoziationsspannungen des Sauerstoffs in der Mennige:

Temp.:	445	500	555	636° C.
mm Hg:	5	60	183	763

¹ LE CHATELIER, *Bull. soc. chim.* 17 (1897), 791.

Mennige besitzt also bei 550° eine Sauerstofftension von $\frac{1}{5}$ Atm. Demnach vermag PbO bei gewöhnlichem Druck oberhalb dieser Temperatur keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen.

Versucht man den der Zersetzung des Bleidioxyds analogen Aufbau stufenweise, so müßte man PbO zunächst auf ca. 600° erhitzen und alsdann im Sauerstoffstrom die Temperatur allmählich erniedrigen. Die Erreichung der ersten Stufe gelingt glatt; es bildet sich bei ca. 500° Mennige. Bei diesem Produkt jedoch bleibt die Reaktion stehen, auch wenn man die Temperatur auf 350° und tiefer erniedrigt. Es bildet sich kein Pb_2O_3 , trotzdem seine Bildungsbedingungen aus PbO vorhanden sind. Man könnte zunächst meinen, der Sauerstoffpartialdruck der Luft von Atmosphärendruck sei zu niedrig, die Stabilitätszone sei überschritten. Doch ist dieser Einwurf unrichtig, da eine direkte Synthese aus Bleioxyd und Sauerstoff bei 350° möglich sein soll.¹ Es wird später von uns gezeigt werden, daß sogar unter einem Sauerstoffdruck von 100 Atm. Mennige bei 350° nicht imstande ist, Pb_2O_3 zu bilden. Allgemein faßt man, wie schon erwähnt, die Mennige als Plumboorthoplumbat, $Pb_2(PbO_4)$ auf, als ein Salz der Säure H_4PbO_4 , deren Anhydrid PbO_2 ist. Der salzartige Charakter kann die Beständigkeit der Mennige gegen eine weitergehende Oxydation verständlich machen.

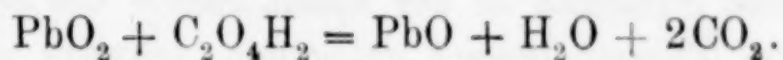
Dieser Auffassung gemäß kann man nun annehmen, daß bei der Mennigebildung primär PbO_2 entsteht, welches sofort mit dem PbO der Umgebung in Reaktion tritt, das also nie in endlicher Konzentration als PbO_2 existiert. Es würde dieser Fall ein Analogon zur elektrolytischen Bildung von Natriumamalgam sein, bei der das Natrium der Zersetzung durch das Wasser dadurch entzogen wird, daß es sofort von der Quecksilberkathode aufgelöst und somit auf eine äußerst geringe Konzentration gebracht wird. Freies Bleidioxyd wäre unter gewöhnlichem Luftdruck bei der Bildungstemperatur der Mennige, 500° , nicht mehr beständig, da es sich schon oberhalb 200° zersetzt. Auf eine dem Entstehen der Mennige analoge Weise würde sich Pb_2O_3 , aufgefaßt als Plumbometaplumbat $Pb(PbO_3)$, bilden. Zu welchem von beiden Körpern sich das PbO_2 mit PbO verbindet, hängt bei Atmosphärendruck von der Temperatur ab, die bestimmend ist für die Stabilität des entstehenden salzartigen Oxyds.

Es mußte nun zunächst untersucht werden, ob Bleioxyd imstande

¹ Vgl. ABEGGS Handb. d. anorg. Chem. III, 2, S. 751.

ist, sich auf rein thermischem Wege unter hohem Sauerstoffdruck höher zu oxydieren, als den Formeln Pb_3O_4 und Pb_2O_3 entspricht. Zweitens sollte das Verhalten der Mennige und des Bleioxyds bei 100 Atm. Sauerstoffdruck bei verschiedenen Temperaturen geprüft werden.

Es sei noch vorweg genommen, daß zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der nach den Versuchen entnommenen Proben die Methode von LUX zur Anwendung gebracht wurde. Dieselbe beruht auf der Oxydation von Oxalsäure durch den aktiven Sauerstoff eines Bleioxyds, die nach folgender Gleichung vor sich geht:



Die Ausführung geschah in folgender Weise: Eine abgewogene Menge Substanz wurde in einer Porzellanschale mit 20–30 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. Salpetersäure versetzt und erhitzt, um das PbO zu lösen. Alsdann wurden 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäure hinzugefügt, bis zum Sieden erhitzt und so lange gewartet, bis sämtliches PbO_2 reduziert war. Die nicht verbrauchte Oxalsäure wurde noch in der Hitze mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Aus der für die Reduktion des PbO_2 verbrauchten Menge Oxalsäure läßt sich nach oben angegebener Gleichung der Gehalt der abgewogenen Substanz an aktivem Sauerstoff berechnen.

Zu Vergleichszwecken sei hier der theoretische Gehalt der Bleioxyde an aktivem Sauerstoff zusammengestellt:

PbO	enthält	0.00%	aktiven	Sauerstoff
Pb_3O_4	„	2.34%	„	„
Pb_2O_3	„	3.46%	„	„
PbO_2	„	6.70%	„	„

Versuche mit PbO .

Zunächst sollen einige Vorversuche beschrieben werden. Ein Porzellanschiffchen wurde mit Bleioxyd beschickt und in das Porzellanrohr des Druckofens geschoben, bis es das Thermoelement berührte. Bei 10 Atm. Sauerstoffdruck wurde erhitzt, bis das Thermoelement 300° zeigte. Nach 1 Stunde wurde der Ofen geöffnet, und es ergab sich, daß keine Reaktion eingetreten war. Alsdann wurde ein Versuch unter 40 Atm. Sauerstoffdruck und sonst gleichen Bedingungen unternommen. Es ist notwendig zu erwähnen, daß sich

bei dem höheren Druck die Temperaturverhältnisse im Reaktionsraume geändert haben mußten, und zwar mußte die Temperatur der heißesten Stelle beim zweiten Versuch etwas höher gewesen sein als beim ersten. Nach einer Einwirkung von $1\frac{3}{4}$ Stunden Dauer sah der Inhalt des Schiffchens dunkelschwarzbraun aus, und wir glaubten schon, wir hätten das Bleisuperoxyd. Die Titration einer Probe der heißesten Stelle ergab aber nur 3.4% aktiven Sauerstoff. Der Druck wurde nun weiter erhöht, und zwar sofort auf das verfügbare Maximum, 100 Atm. Bei einer Temperatur von 380° (Thermoelement 280°) wurde so PbO $1\frac{1}{4}$ Stunde lang behandelt. Nach dem Versuch war die Substanz in der einen Hälfte des Schiffchens, und zwar in der am Thermoelement gelegenen, schwarz gefärbt, die in der anderen, beim Versuch heißeren Hälfte, dunkelrot. Die schwarze Substanz besaß 3.1% aktiven Sauerstoff, die dunkelrote 2.7%.

Um den ganzen Reaktionsraum auszunutzen, wurden alsdann drei Schiffchen mit Bleioxyd in den Ofen getan und bei 410° (Thermoelement 300°) 2 Stunden unter 102 Atm. Sauerstoffdruck gesetzt. Dieser Versuch zeigte nach seiner Beendigung deutlich den Oxydationsverlauf. Betrachtete man die Substanz vom Thermoelement beginnend über die heißeste Zone bis in den relativ kalten Teil des Ofens, so ergab sich ein folgender Farbenwechsel. Am Thermoelement war die Substanz dunkelbraun; der nächste Teil zeigte intensiv rote Farbe, dann folgte wieder ein Dunkelbraun, an das sich die Farbe des unveränderten Bleioxyds anschloß. Eine dem roten Teil entnommene Probe besaß 2.2% aktiven Sauerstoff, eine dunkelbraune 3.2%. Noch deutlicher traten die Farbenübergänge zutage bei einem Versuche, der bei 330° (Thermoelement 230°) unter 106 Atm. Sauerstoffdruck ausgeführt wurde. In der Mitte zeigte die Substanz ein intensives Rot; an dieses schloß sich zu beiden Seiten dunkelbraune Farbe an, deren beide entgegengesetzte Enden in das Gelb des Bleioxyds ausliefen. Also je nach der Temperaturzone war die Farbe von beiden Seiten anfangend erst gelb, dann dunkelbraun, schließlich rot. Man erkennt hieraus deutlich, daß der Weg zur Mennige über ein höheres dunkelgefärbtes Oxyd führt.

Um bei den genaueren Versuchen unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde ein langes Porzellanschiffchen gewählt, in dem die Reaktionen vorgenommen werden sollten. Das Schiffchen berührte bei allen Versuchen mit dem einen Ende das Thermoelement. Durch Abmessen wurde die Lage der heißesten Zone be-

stimmt und diese Stelle am Schiffchen genau gemerkt. Hier wurden stets die Proben zur Titration entnommen.

Zunächst seien einige Versuche zusammengestellt, die das Ansteigen und Abfallen der Prozente aktiven Sauerstoffs bei allmählicher Temperaturerhöhung ergeben. Es wurde stets dieselbe Substanz verwendet, von der nach jedem Versuche eine Probe von der oben bezeichneten Stelle analysiert wurde.

Tabelle 1.

Versuchsdauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Akt. O %
70 Min.	290° (Thermoelement 200°)	100	2.2
1 Std.	320° (Thermoelement 225°)	100	2.1
1 „	410° (Thermoelement 300°)	97	3.3
1 „	410° (Thermoelement 300°)	98	3.4
1 „	470° (Thermoelement 350°)	100	3.5
1 „	530° (Thermoelement 400°)	100	2.3

Man ersieht, daß bei steigender Temperatur der Gehalt an aktivem Sauerstoff wächst. Bei 470° hat die Substanz in diesem Versuche einen Gehalt an aktivem Sauerstoff, der dem Oxyd Pb_2O_3 entspricht. Pb_2O_3 wäre unter gewöhnlichem Druck bei diesen Temperaturverhältnissen nicht mehr beständig, sondern würde längst in Mennige übergegangen sein.

In der folgenden Tabelle sind Versuche zusammengestellt, bei denen jeder mit neuer Substanz angesetzt wurde:

Tabelle 2.

Versuchsdauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Akt. O %
4 Stdn.	320° (Thermoelement 230°)	103	3.2
1 1/4 Std.	380° (Thermoelement 280°)	100	3.1
2 Stdn.	410° (Thermoelement 300°)	97	3.7
2 1/2 „	410° (Thermoelement 300°)	98	3.9
6 „	410° (Thermoelement 300°)	104	3.8
2 1/4 „	480° (Thermoelement 360°)	100	3.4

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß das Bleioxyd unter 104 Atm. Sauerstoffdruck bei 410° sich höher zu oxydieren vermag, als der Mennige und dem Pb_2O_3 entspricht, die 2.34 und 3.46% aktiven Sauerstoff besitzen.

Versuche mit PbCO_3 .

Ein besonders gutes Material zur Mennigedarstellung unter gewöhnlichem Druck bietet bekanntlich das Bleikarbonat. MILBAUER¹ hat durch Versuche bestimmt, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Pb_3O_4 aus PbCO_3 diejenige aus PbO vielmals übertrifft. Durch die der Oxydation vorausgehende Zersetzung wird eine äußerst poröse Masse mit entsprechender großer Oberfläche erzeugt, die die Reaktion schneller vonstatten gehen läßt. Aus diesem Grunde wurde für die folgenden Versuche im Druckofen Bleikarbonat als Ausgangsmaterial gewählt. Die von COLSON² bestimmten Dissoziationsdrucke der Kohlensäure im trockenen Bleikarbonat sind folgende:

Temp.	184°	210°	233°	280°
mm Hg	10	32.5	102	548

Es wurden zunächst wiederum einige Untersuchungen ausgeführt, die jedesmal mit derselben Substanz unternommen wurden:

Tabelle 3.

Versuchs- dauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Akt. O %
2 ³ / ₄ Std.	ca. 390° (Thermoelement 310°)	61	3.9
1 Std.	420° (Thermoelement 310°)	104	4.0
1 „	500° (Thermoelement 370°)	107	3.9
1 „	600° (Thermoelement 460°)	105	2.3

Die den ersten drei Versuchen entnommenen Proben hatten eine tief dunkelbraune, fast schwarze Färbung. Die des letzten besaß die Mennigefarbe und hatte auch die Zusammensetzung dieses Körpers. Die nächste Tabelle zeigt weitere Versuche, bei denen das Schiffchen stets mit neuem Bleikarbonat beschickt wurde:

(S. Tabelle 4, S. 21.)

Die Substanzen dieser Reihe waren nach den Versuchen stets tief dunkelbraun, bei den Proben mit über 4% aktivem Sauerstoff fast schwarz.

Die Untersuchungen mit Bleikarbonat zeigen, daß sich aus diesem Material ein Körper mit 4.2% aktivem Sauerstoff bilden kann. Der Übergang in Mennige findet bei Benutzung von Blei-

¹ MILBAUER, *Chem. Ztg.* 33, S. 960—961.

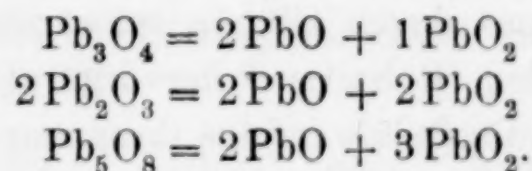
² COLSON, *Compt. rend.* 140 (1906), 865.

Tabelle 4.

Versuchs- dauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Akt. O %
2 Stdn.	ca. 300° (Thermoelement 230°)	83	1.9
1 Std.	ca. 400° (Thermoelement 310°)	80	3.9
2 Stdn.	410° (Thermoelement 300°)	103	4.2
6 „	440° (Thermoelement 330°)	103	4.2
2 1/2 „	480° (Thermoelement 360°)	100	4.2
1 Std.	530° (Thermoelement 400°)	100	3.8

weiß bei etwas höherer Temperatur statt als bei Verwendung von Bleioxyd.

Was haben nun die Versuche mit PbO und PbCO_3 unter hohem Sauerstoffdruck und thermischer Einwirkung ergeben? Es ist gelungen, einen aus Blei und Sauerstoff bestehenden Körper darzustellen, der einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff besitzt als Pb_2O_3 . Die günstigste Bildungstemperatur dieses Körpers unter 100 Atm. Sauerstoffdruck liegt zwischen 400 und 450°, bei welcher Temperatur Pb_2O_3 unter gewöhnlichem Druck nicht existieren kann. Bei höherer Temperatur bildet der neue Körper allmählich Mennige. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet bei der Synthese primäre Bildung von Bleidioxyd statt, das sich sofort mit benachbartem PbO zu dem unter den herrschenden Versuchsbedingungen stabilen Körper mit 4.2% aktivem Sauerstoff zusammensetzt. Man könnte demselben die Formel Pb_5O_8 erteilen. Dieses Bleioxyd würde theoretisch 4.13% aktiven Sauerstoff besitzen und mit dem gefundenen innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Versuche übereinstimmen. Pb_5O_8 ließe sich mit den übrigen Bleioxyden folgendermaßen vergleichen:



Auch ließe sich, wenn man will, der neue Körper als ein Plumboplumbat auffassen, und zwar als ein Plumbopyroplumbat nach folgendem Schema:

Säure	Salz
H_4PbO_4 Orthobleisäure	$\text{Pb}_2(\text{PbO}_4) = \text{Pb}_4\text{O}_4$
$\text{H}_4\text{PbO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PbO}_3$ Metableisäure	$\text{Pb}(\text{PbO}_3) = \text{Pb}_2\text{O}_3$
$3\text{H}_2\text{PbO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Pb}_3\text{O}_8$ Pyrobleisäure	$\text{Pb}_2(\text{Pb}_3\text{O}_8) = \text{Pb}_5\text{O}_8$

Es sei hier erinnert, daß die der Metableisäure analogen Verbindungen H_2SiO_3 und H_2SnO_3 sehr zu Kondensationen neigen. Da vielfach Analogien zwischen Silicium, Zinn und Blei, die derselben Gruppe des periodischen Systems angehören, bestehen, so würde das Entstehen einer Pyrobleisäure durch Polymerisation von H_2PbO_3 unter Wasseraustritt, also gewissermaßen durch Kondensation, verständlich sein. Die Pyrobleisäure würde auch in der dritten Gruppe des periodischen Systems ein Analogon besitzen, und zwar in der Pyroborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Die Entstehung des Pb_5O_8 könnte man sich ferner nach folgendem Schema klar machen:

Vorgang der Oxydation und Salzbildung	Konstitution	Oxydationsstufe
I. $\text{Pb} = \text{O} \rightarrow + \text{PbO}$	$\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb}$	PbO
II. $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} = \text{O} \rightarrow + \text{PbO}$	$\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb}$	Pb_3O_4
III. $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} = \text{O} \rightarrow + \text{PbO}$	$\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb}$	Pb_2O_3 (Pb_4O_6)
IV. $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} = \text{O} \rightarrow + \text{PbO}$	$\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Pb}$	Pb_5O_8

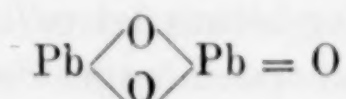
Reihe I ist folgendermaßen zu verstehen: PbO hat bekanntlich amphoteren Charakter. Hierdurch ist es möglich, daß sich 2 Moleküle zu einer salzartigen Verbindung, einem Plumboplumbit, aneinander lagern. Einen Vergleich bietet schon die Bildung eines Sauerstoffmoleküls aus zwei Sauerstoffatomen. Sie muß auf einer irgendwie beschaffenen Ungleichheit der Atome, einer bestimmten Affinität beruhen. Ebenso ist bekannt, daß die Oxyde des Eisens, Aluminiums und Chroms durch Glühen schwerlöslich werden. Man hat hier eine durch den Glühprozeß hervorgerufene feste salzartige Bindung mehrerer Oxydmoleküle infolge ihres amphoteren Charakters angenommen.

Nun läßt sich die Behauptung aufstellen, daß ein höheres Bleioxyd für eine weitere Oxydation nicht mehr zugänglich ist, sobald eine symmetrische salzartige Bindung stattgefunden hat. Nach manchen Autoren¹ sollte eigentlich nur Bleidioxyd an der Luft stabil sein. Es müßten also die übrigen Bleioxyde von selbst an der Luft Sauerstoff aufnehmen. Während ihr Verhalten gewöhnlich durch

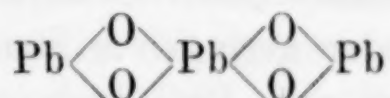
¹ Vgl. ABEGGS Handbuch I. c.

Reaktionsträgheit erklärt wird, kann eine Plumbit- bzw. Plumbatbildung dasselbe ebenfalls verständlich machen. Reihe I der Tabelle soll daher die Plumbitbildung zeigen.

Reihe II stellt das erste Stadium der Oxydation dar. Sobald ein Molekül Bleioxyd ein Sauerstoffatom anlagert, bewirkt sofort der stärker saure Charakter des sich primär bildenden Bleidioxys die Bindung eines benachbarten PbO-Moleküls. Ist unter den bestehenden Reaktionsbedingungen eine weitere Oxydation nicht mehr möglich, so geht das gebildete

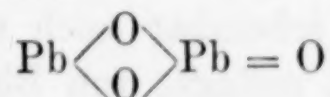


durch Aufnahme eines weiteren Pb-Moleküls allmählich in die stabile Form der Mennige,



über. Gestatten jedoch die Versuchsverhältnisse eine höhere Oxydation, so muß dieselbe, bevor es zur Mennigebildung kommt, eintreten unter der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation diejenige der Mennigebildung vielmals übertrifft.

Reihe III der Tabelle zeigt die zweite Oxydationsstufe. Das zweiwertige Blei der Formel



nimmt 1 Atom Sauerstoff auf und bindet sofort ein Molekül Bleioxyd. Anders ausgedrückt könnte man sagen, Pb_2O_3 nimmt ein PbO_2 auf. Ist hier durch die Versuchsbedingungen der Oxydation ein Ende bereitet, so sucht der gebildete Körper wiederum durch Aufnahme eines weiteren Bleioxydmoleküls in die salzartige Verbindung



überzugehen. Dieser Körper Pb_4O_8 ist wahrscheinlich die stabile Form des bekannten Pb_2O_3 .

Reihe IV stellt nun die Oxydationsstufe dar, die in analoger Weise zur Bildung von Pb_5O_8 führt.

Wie schon erwähnt, muß man sich vorstellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Aufnahme des zweiten Bleioxydmoleküls gegenüber derjenigen einer weiteren Oxydation nicht in

Betracht kommen. Erst wenn die den Versuchsbedingungen angemessene Oxydationsstufe erreicht ist, geht die Verbindung in die symmetrische, stabile Form über. Hat diese Bildung einmal stattgefunden, so ist die Substanz sowohl unter den gleichen Versuchsbedingungen als auch bei niedriger Temperatur für eine weitere Oxydation verloren. Nur der dissoziierende Einfluß höherer Temperatur, vereint mit einem höheren Sauerstoffdruck, ließe eine weitere Sauerstoffaufnahme möglich erscheinen. Doch können sich diese beiden Maßnahmen in ihrer Wirkung auch aufheben.

Aus dieser Anschauung heraus ist es auch verständlich, warum die Mennige sich dem Sauerstoff gegenüber bei thermischer Einwirkung so stabil verhält.

Könnte man mit einem einzigen Molekül PbO experimentieren, so würde man höchstwahrscheinlich auch auf rein thermischem Wege unter 100 Atm. oder geringerem Sauerstoffdruck, je nach der Reaktionsgeschwindigkeit zum PbO_2 gelangen, da in diesem Falle eine Salzbildung ausgeschlossen ist.

Wir wollen hier noch erwähnen, daß auch Oxydationsversuche mit Bleihydroxyd bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. Ein mit Pb(OH)_2 beschicktes Porzellanschiffchen zeigte nach einer einstündigen Behandlung mit 83 Atm. Sauerstoff bei ca. 400° als Ergebnis eine schwarze pulverige Substanz mit 3.7% aktivem Sauerstoff. Die Reaktion war scheinbar noch nicht ganz beendet. Man sieht jedoch, daß es auch gelingt, von Bleihydroxyd aus zu einem Bleioxyd zu gelangen, das mehr aktiven Sauerstoff enthält, als Pb_3O_4 und Pb_2O_3 .

Versuche mit Bleidioxyd.

Zuerst wurde die Zersetzung des Bleidioxyds im Druckofen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit untersucht. In der folgenden Versuchsreihe wurde jede einzelne Untersuchung mit stets neuer Substanz ausgeführt.

Tabelle 5.

Versuchsdauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Akt. O %
70 Min.	410° (Thermoelement 300°)	98	5.7
2 Stdn.	410° (Thermoelement 300°)	103	4.5
6 "	410° (Thermoelement 300°)	104	4.6
6 "	440° (Thermoelement 330°)	103	4.3
$2\frac{1}{4}$ "	480° (Thermoelement 360°)	100	4.1
2 "	530° (Thermoelement 400°)	100	3.3

Man ersieht, daß nach sechsstündiger Versuchsdauer bei 410° unter Druck die Zersetzung bis auf 4.6% aktiven Sauerstoff vorgeschritten ist. Bei 530° besitzt die Substanz unter dem gleichen Druck immer noch 3.3% aktiven Sauerstoff. Man erkennt ferner, daß bei ca. 450° die Zusammensetzung Pb_5O_8 erreicht ist, ein Resultat, das die Unmöglichkeit einer höheren Oxydation des PbO als zu Pb_5O_8 unter diesen Versuchsbedingungen erklärt.

Um diesem Ergebnisse eine unbedingte Sicherheit zu geben, war es nötig, sowohl Bleidioxyd als auch Bleioxyd oder Bleikarbonat unter absolut gleichen Versuchsbedingungen bei einem Sauerstoffdruck von 100 Atm. der betreffenden Temperatur gleichzeitig auszusetzen. Zu diesem Zwecke wurden Doppelversuche angestellt. Es wurde ein relativ breites Schiffchen gewählt, in das ein anderes mit nur halber Breite hineinpaßte. Das schmälere Schiffchen wurde mit Bleidioxyd beschickt und in das größere gesetzt, so daß sich an einer Seite ihre Längswandungen berührten. Der neben dem kleineren Schiffchen freibleibende Raum wurde mit Bleioxyd oder Bleikarbonat angefüllt. Auf diese Weise konnte man die beiden Substanzmengen von gleicher Breiten- und Längenausdehnung unter absolut gleichen Bedingungen in oben geforderter Weise behandeln und nach dem Versuche an gleicher Stelle Proben zur Analyse entnehmen. Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Tabelle 6.

Versuchsdauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Vor dem Versuche nach dem Versuche	
			PbO_2 % akt. O	PbO % akt. O
2 $\frac{1}{2}$ Std.	410° (Thermoelement 300°)	104	4.6	3.8
2 $\frac{1}{4}$ „	480° (Thermoelement 360°)	100	4.1	3.4

Tabelle 7.

Versuchsdauer	Temperatur	Sauerstoffdruck Atm.	Vor dem Versuche nach dem Versuche	
			PbO_2 % akt. O	$PbCO_3$ % akt. O
2 Std.	410° (Thermoelement 300°)	103	4.5	4.25
6 „	440° (Thermoelement 330°)	103	4.3	4.2
2 $\frac{1}{2}$ „	480° (Thermoelement 360°)	100	4.2	4.2

Die Versuche zeigen zunächst wieder, daß das Bleikarbonat das geeignetere Material für eine Oxydation auf thermischem Wege ist. Sie lassen ferner erkennen, daß Bleidioxyd und Bleioxyd schließlich in die gleiche Substanz von 4.2% aktivem Sauerstoff, von der Formel Pb_5O_8 , übergehen.

Eine Erklärung fordert noch die Unausführbarkeit des Gedankens, bei tieferer Temperatur, direkt oberhalb der Stabilitätszone des Bleidioxyds unter gewöhnlichem Druck, also bei ca. 225°, Bleidioxyd aus Bleioxyd und Sauerstoff bei Anwendung von hohem Sauerstoffdruck herzustellen. Möglicherweise hätte bei der relativ nicht hohen Temperatur keine störende Salzbildung stattgefunden. Jedoch scheint bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung $PbO + O = PbO_2$ zu klein zu sein. Die Bedingungen dazu waren bei vielen ausgeführten Versuchen im Druckofen an bestimmten Stellen erfüllt, denn infolge des Temperaturgefälles waren längs der Schicht in dem Schiffchen Stellen jeder Temperatur vertreten.

Versuche mit Mennige.

Zunächst wurde nun ein Doppelversuch, analog dem oben beschriebenen, ausgeführt in der Art, daß das schmale Schiffchen statt mit Bleidioxyd mit Mennige beschickt wurde. Die Mennige war durch zweitägiges Erhitzen von Bleioxyd im Sauerstoffstrom bei 500° bereitet worden und besaß einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 2.2%. [100%ige Mennige müßte eigentlich 2.34% aktiven Sauerstoff besitzen; doch ist es MILBAUER¹ auch nie gelungen, ein der Theorie entsprechendes Präparat darzustellen.] Neben der Mennige befand sich getrennt durch die Wandung des schmalen Schiffchens eine Schicht Bleioxyd. Die Substanzen wurden unter 102 Atm. Sauerstoffdruck bei einer Temperatur von 410° (Thermoelement 300°) 2 $\frac{1}{4}$ Stunde lang behandelt. Das Ergebnis war, daß die Mennige sich nicht verändert hatte; sie besaß nach dem Versuche 2.2% aktiven Sauerstoff. Dagegen hatte sich das Bleioxyd zu einer schwarzen Substanz mit 3.5% aktivem Sauerstoff oxydiert.

Es wurden noch einige Versuche unter 100 Atm. Sauerstoffdruck bei tieferen Temperaturen mit Mennige allein vorgenommen, und zwar bei 280° (Thermoelement 190°), 320° (Thermoelement 230°) und bei 380° (Thermoelement 275°). Stets blieb die Mennige unverändert.

¹ MILBAUER, *Chem. Ztg.* **34**, 1341—42.

Untersuchungen über die Darstellung von Bleidioxyd aus PbO und O_2 mit Katalysatoren.

Die Absicht, die Bildung des Bleidioxyds aus Bleioxyd und Sauerstoff im Druckofen durch Temperaturerhöhung herbeizuführen, hat nach den Ergebnissen der oben beschriebenen Versuche nicht verwirklicht werden können. Es blieb jetzt noch die Möglichkeit, die Reaktion bei niedriger Temperatur durch Katalysatoren zu beschleunigen, um bei Temperaturen arbeiten zu können, bei denen der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs im Bleidioxyd noch nicht 100 Atm., das Maximum des von uns angewandten Druckes, beträgt. Die Katalysatoren sollten bei niedriger Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation derartig steigern, daß ihr gegenüber die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzbildung nicht in Betracht kommen konnte.

Als Katalysatoren wurden angewendet: Borax, Kaliumborat, Kaliumkarbonat, Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Die jeweilige Substanz wurde fein gepulvert und mit Bleioxyd in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt. Die Versuchstemperatur war in den meisten Fällen 375° (Thermoelement 270°), der Sauerstoffdruck stets 100 Atm. Aber zu einem positiven Ergebnisse führten die Versuche nicht. Wenn sich auch das Bleioxyd mehr oder minder oxydiert hatte, so war doch an keiner Stelle des Temperaturgefälles eine Bildung von reinem Bleidioxyd eingetreten und nirgends wurde ein höherer Gehalt von aktivem Sauerstoff als 4.2% erreicht.

Zu interessanten Beobachtungen aber gaben die Versuche mit den PbO , KOH -Gemischen Anlaß. Wegen der Wichtigkeit der hierauf beruhenden Schlüsse, sollen diese Untersuchungen im folgenden genauer beschrieben werden. Es wurde damit begonnen, dem Bleioxyd wenig feingepulvertes Kaliumhydroxyd beizumischen. Bei jedem folgenden Versuche wurde die Menge des zugefügten Kaliumhydroxyds erhöht, bis man schließlich bei gleichen Raumverhältnissen der Substanzen anlangte. Die nach den Versuchen beobachteten Veränderungen, die das Reaktionsgemisch erlitten hatte, verstärkten sich, je mehr die Menge des Kaliumhydroxyds wuchs. Die Versuche, bei denen annähernd gleiche Volumina PbO und KOH verwendet wurden, verliefen unter folgenden Reaktionsbedingungen: 100 Atm. Sauerstoffdruck und 375° (Thermoelement 270°). Bei dieser Temperatur war Kaliumhydroxyd natürlich geschmolzen. Nach Öffnung des Ofens wurde ein dunkelrotes Schmelz-

produkt gefunden, das mit Wasser eine lebhafte Gasentwicklung gab. Die Substanz eines Versuches, der in einem langen Porzellanschiffchen angestellt wurde, entwickelte beim Zusammenbringen mit Wasser 23 ccm Sauerstoff, identifiziert durch Explosion mit dem doppelten Volumen Wasserstoff innerhalb einer Explosionspipette. Nach dem Behandeln mit Wasser befand sich in der Lösung ein flockiger orangefarbener Körper suspendiert. Wurde er nach dem Abfiltrieren mit Salzsäure erwärmt, so fand lebhafte Chlorentwicklung statt, die auf einen Gehalt des Körpers an aktivem Sauerstoff schließen ließ. Möglicherweise ist er identisch mit dem Oxydhydrat $\text{Pb}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das sich bildet durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf im Entstehen begriffenes Bleidioxyd in alkalischer Lösung. Es ließ sich nämlich beim Behandeln des dunkelroten Schmelzproduktes mit Titansäurelösung Wasserstoffperoxyd nachweisen, wenn man die Substanz vorher mit Oxalsäurelösung in Berührung gebracht hatte, um entstehendes, das Wasserstoffperoxyd zersetzendes Bleisuperoxyd unschädlich zu machen.

Eine besondere Beachtung bei dem hier geschilderten Verhalten des Schmelzproduktes mußte natürlicherweise der Sauerstoffentwicklung, die durch die Wasserbehandlung hervorgerufen wurde, zuteil werden. Bleioxyd und Kaliumhydroxyd waren die Ausgangsprodukte, die zu der dunkelroten Schmelze führten. Die Sauerstoffentwicklung konnte also entweder auf der Bildung eines Perplumbates beruhen oder auf einer Peroxydbildung des Katalysators und nachheriger Reaktion des entstehenden H_2O_2 mit PbO_2 . Die größere Wahrscheinlichkeit schien auf der Seite der letzteren Annahme zu liegen. Jedenfalls waren wir vor die Notwendigkeit gestellt, das Verhalten des Kaliumhydroxyds im Druckofen zu untersuchen.

Zusammenfassung.

Man gelangt also bei den von uns studierten Verbindungen nicht zu reinem Bleidioxyd, sondern, wie wir gesehen haben, sowohl ausgehend von Bleioxyd als von Bleidioxyd im günstigsten Falle zu einer Verbindung von der Zusammensetzung Pb_5O_8 . Sie zeichnet sich vor allen anderen bisher bekannten Bleisauerstoffverbindungen dadurch aus, daß sie aussieht wie Bleisuperoxyd, also ebenfalls schwarzbraun gefärbt ist, sie ist aber in Wirklichkeit das Bleisalz der Pyrobleisäure $\text{H}_4\text{Pb}_3\text{O}_8$, also Pb_5O_8 , wobei von den 5 Atomen Blei 3 Atome vierwertig und 2 Atome zweiwertig sind. Während

man also vom Bleioxyd ausgehend in unserem elektrischen Druckofen bis zu Pb_5O_8 kommt, gelingt es nicht, in diesem Ofen die Mennige höher zu oxydieren. Die Gründe dafür sind ganz die analogen wie die, weshalb die Oxydation des PbO bei Pb_5O_8 stehen bleibt und in der Abhandlung eingehend erläutert.

Bei den Versuchen, Bleidioxyd mit Hilfe von katalytisch wirkenden Substanzen im Druckofen aus Bleioxyd zu erzeugen, wurde aus einem Gemisch von PbO und trockenem gepulverten KOH ein Reaktionsprodukt erhalten, das mit Wasser Sauerstoff entwickelte. Zur Aufklärung dieser Erscheinung soll nun zunächst das Verhalten der Alkalihydroxyde im Druckofen untersucht werden.

Charlottenburg, Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule, im Februar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Untersuchungen im elektrischen Druckofen.

IV. Alkaliperoxyde direkt aus Alkalihydroxyden und Sauerstoff.

Von

FRANZ FISCHER und HANS PLOETZE.

Mit 1 Figur im Text.

1. Versuche mit Kaliumhydroxyd.

Es ist bekannt,¹ daß Kaliumhydroxyd beim Schmelzen an der Luft etwas Sauerstoff aufnimmt und dabei Peroxydreaktion zeigt. Jedoch eine derartig starke Sauerstoffaufnahme durch das Kaliumperoxyd wenig oberhalb der Schmelztemperatur, wie sie bei den Versuchen im Druckofen beobachtet wurde, ist bisher nicht bekannt. Überhaupt haben wir, wenn man von einigen höchst unwahrscheinlichen Angaben in Patentschriften absieht, nichts darüber gefunden, daß bisher Alkaliperoxyde direkt aus den Hydroxyden gewonnen worden sind. Fast in allen Fällen sind sie durch Oxydation des betreffenden Alkalimetalles, also auf dem Umweg über die Metall Darstellung gewonnen worden.

Bei unseren Versuchen sind wir nun in folgender Weise vorgegangen:

Mit Alkohol gereinigtes Kaliumhydroxyd in Stangen wurde möglichst schnell in einem Porzellanmörser gepulvert und sofort in einen Exsikkator gebracht. Mit dieser Substanz wurden bei jedem Versuche zwei Porzellanschiffchen gefüllt; das eine wurde in das Porzellanrohr des Druckofens geschoben bis es mit seinem einen Ende das Thermoelement berührte; das andere lagerte im Ofen direkt am Verschlußdeckel, in der kältesten Zone des Reaktionsraumes. Der Inhalt des ersten sollte als die zu untersuchende Substanz gelten; derjenige des zweiten hatte die Aufgabe, möglichst viel des Wassers zu absorbieren, das dem Kaliumhydroxyd des Schiffchens in der heißen Zone entweichen konnte. Diese Maßnahme war notwendig, um ein Quellen der Dichtungen des Ofens durch Wasserdampf zu vermeiden.

¹ GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chemie, unter KOH, S. 16.

Es wurden zunächst einige qualitative Versuche unter 100 Atm. Sauerstoffdruck und bei einer Temperatur von 375° (Thermoelement 270°) unternommen, die zu folgenden Ergebnissen führten: Die Substanz war während des Versuches geschmolzen und hatte ihre Farbe geändert. Am Thermoelement war sie dunkelviolett gefärbt, in der heißesten Zone dunkelgrün mit kleinen gelben Flecken; daran schloß sich wiederum prachtvolle dunkelviolette Farbe an, die nach der relativen kühlen Zone hin allmählich heller wurde und schließlich amethystfarbig auslief. Daß es sich hier nicht um Färbungen handeln kann, die durch Aufnahme von Verunreinigungen beim Angriff der Schmelze auf das Porzellanschiffchen entstanden sind, etwa durch etwas Mangan, geht schon daraus hervor, daß in einem Silberschiffchen ganz dieselben Färbungen auftreten. Das Reaktionsprodukt entwickelte bei der Behandlung mit Wasser lebhaft Sauerstoff, am stärksten die dunkelgrüne Stelle mit den gelben Flecken. Die wässrige Lösung zeigte Wasserstoffperoxydreaktion. Die hellvioletten Proben ließen zunächst diese Reaktion vermissen. Wurden sie aber auf ein Stückchen Eis gelegt, und fing man das abfließende Schmelzwasser auf, so gab dieses mit Titansäurelösung eine deutliche Gelbfärbung. Die sich bei gewöhnlicher Wasserbehandlung dieser Proben bildende geringe Menge Wasserstoffperoxyd wurde durch die beträchtliche Erwärmung beim Auflösen sofort zerstört, bei der Verwendung von Eis gelang es, die Zersetzung beschränken. Außerdem wurde beobachtet, daß in der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes weiße Flocken suspendiert waren. Dieselben hatten ihre Ursache in dem Porzellanschiffchen, das stets sehr angegriffen wurde. Sie stammten von der Tonerde des Schiffchens, die mit dem schmelzenden Alkali Aluminat gebildet hatte.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß ein geringer Teil des aus dem Schmelzprodukte freiwerdenden Sauerstoffs auch von einem physikalischen Vorgange herrühren konnte. Mag die Löslichkeit des Sauerstoffs in geschmolzenem Kaliumhydroxyd noch so gering sein, sie ver Hundertfacht sich annähernd nach dem HENRYSchen Gesetz unter einem Druck von 100 Atm. Da nun die Schmelze unter Druck zum Erstarren gebracht wurde, so mußte nach dem Herausnehmen derselben aus dem Ofen ein gewisser Spannungszustand in ihrem Innern herrschen. Das unter 100 Atm. Druck gelöste Gas mußte beim Behandeln des Schmelzproduktes mit Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck frei werden. Dieser Vorgang gab sich —

auch bei den später zu beschreibenden Versuchen mit den anderen Alkalihydroxydschmelzen — durch ein leises Knistern zu erkennen. Die Menge des sich so entwickelnden Sauerstoffs konnte natürlich nicht sehr groß sein und vermochte die oben angegebene lebhaft Gasentwicklung, insbesondere aber die H_2O_2 -Reaktion, nicht zu erklären. Die physikalische Sauerstoffaufnahme wurde bei den folgenden Untersuchungen vernachlässigt, da sie sicher in einem geringfügigen Verhältnisse zur Absorption dieses Gases durch chemische Bindung stand.

Nach den angestellten Beobachtungen über die im Druckofen erhaltene Substanz lag eine Peroxydbildung vor. Schon rein äußerlich wies das Aussehen auf eine chemische Bindung von Sauerstoff hin. Sowohl das bekannte K_2O_2 als auch K_2O_3 und K_2O_4 besitzen nach den im „Gmelin-Kraut“ zusammengestellten Literaturangaben eine mehr oder minder gelbe Farbe. SCHÖNE¹ sagt, daß das gelbe K_2O_4 im Glasrohr auf 220° erhitzt, eine blaue Farbe annehme. Er erklärt diese Farbe zwar durch einen Gehalt des Glases an Mangan. Außerdem ist bekannt, daß sich metallisches Kalium beim Überleiten von mäßig trockenem Sauerstoff mit einer violetten Haut überzieht und bei 50° matt, dann grau, darauf hellgelb, schließlich orange-gelb wird, indem es Peroxyd bildet.² Diese Literaturangaben vermögen jedoch noch keine befriedigende Aufklärung über die wahrscheinliche Zusammensetzung des im Druckofen erhaltenen Produktes zu geben. Die angeführten Körper sind nämlich wasserfrei. Dagegen scheint es nicht sicher zu sein, daß sich durch Oxydation von Kaliumhydroxyd bei der relativ nicht hohen Versuchstemperatur von 375° ein Produkt bilden sollte, welches lediglich aus Kalium und Sauerstoff besteht. Die beobachtete dunkelgrüne Färbung kann man sich aus Gelb und Blauviolett entstanden denken. Sie zeigt entweder unbeendete Reaktion oder wegen der Unbeständigkeit des Körpers an feuchter Luft einen Grad der Zersetzung an.

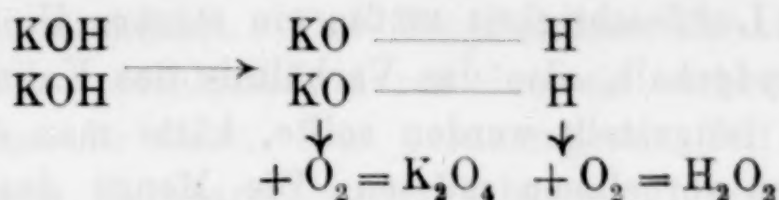
Man fragt sich nun, wie man sich die Bildung im Druckofen vorzustellen hat. Eine Erklärungsmöglichkeit ließe sich aus der Theorie der Autoxydation von ENGLER und WEISSBERG³ ableiten. Kaliumhydroxyd erleidet unter dem Einfluß der Wärme Dissoziation. In diesem Zustande setzt die Autoxydation durch Anlagerung von

¹ SCHÖNE, *Ann.* 193, 285.

² (Nach GMELIN-KRAUT), HOLT u. SIMS, *J. Chem. Soc.* 65, 432.

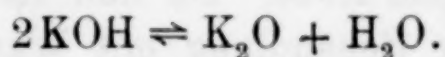
³ ENGLER und WEISSBERG, *Vorgänge der Autoxydation*, Braunschweig 1904.

molekularem Sauerstoff ein, begünstigt durch den hohen Sauerstoffdruck:



Das Wasserstoffperoxyd zerfällt bei der relativ hohen Temperatur und bildet unter Abgabe von Sauerstoff Wasser.

Eine einfachere Erklärung scheint uns die folgende zu sein: Man ist berechtigt anzunehmen, daß sich im geschmolzenen Kaliumhydroxyd geringe Mengen K_2O und H_2O befinden, welche im Gleichgewicht mit dem KOH stehen nach der Gleichung:



Bei steigender Temperatur wird sich der Gleichgewichtszustand zugunsten der rechten Seite der Gleichung verschieben, weil die Reaktion von rechts nach links unter Wärmeproduktion, von links nach rechts unter Wärmeabsorption verläuft. Arbeitet man nun z. B. bei einer konstanten Temperatur von 375° , so hat man eine bestimmte, wenn vielleicht auch sehr geringe Menge K_2O in der Schmelze gelöst anzunehmen. Steht dieselbe mit Luft von Atmosphärendruck in Berührung, so oxydiert sich das K_2O zu einem höheren Kaliumoxyd,¹ bis die Konzentration des Peroxyds in der Schmelze so hoch gestiegen ist, daß der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs dem Sauerstoffpartialdruck der Luft gleichgeworden ist. Somit ist bei 375° in Luft von Atmosphärendruck die Menge des möglichen Kaliumperoxyds in der Schmelze genau definiert, und, wie man aus der Praxis weiß, ist die Ausbeute äußerst gering. Das durch die Peroxydbildung verbrauchte K_2O wird natürlich durch Dissoziation neuer KOH-Moleküle ersetzt, bis wieder Gleichgewicht eingetreten ist. Erhöht man nun den Sauerstoffdruck, während man die Temperatur auf 375° konstant erhält, so wächst die Menge des Peroxyds in der Schmelze weiter. Eine absolut sichere Aussage über die Zusammensetzung des entstehenden Peroxyds läßt sich vorerst nicht machen. Wir haben die Aufgabe zunächst so aufgefaßt, daß wir feststellen wollten, wieviel Sauerstoff von Kaliumhydroxyd unter 100 Atm. Sauerstoffdruck überhaupt aufgenommen werden kann.

¹ Wir nehmen bis auf weiteres an es sei K_2O_2 , oder ein Hydrat davon.

Zu diesem Zwecke waren möglichst genaue quantitative Versuche notwendig. Die große Zersetzlichkeit des Reaktionsproduktes durch die Luftfeuchtigkeit mußte ein starkes Hindernis bilden. Da der Peroxydgehalt, also das Verhältnis des Kaliums zum Peroxydsauerstoff, festgestellt werden sollte, hätte man eigentlich drei Bestimmungen vornehmen müssen: Die Menge des Kaliums war zu ermitteln, die Ausbeute des sich durch die Wasserbehandlung entwickelnden Sauerstoffs, sowie der Wasserstoffperoxydgehalt der Lösung. Die letzten beiden Aufgaben ließen sich jedoch vereinigen. Da sich nämlich Porzellanschiffchen infolge ihrer Angreifbarkeit durch schmelzendes Kaliumhydroxyd für quantitative Bestimmungen nicht eigneten, wurde als Gefäßmaterial Silber benutzt. Im Ofen oxydierte sich dasselbe in geringem Maße. Da nun stets das Silberschiffchen samt seinem Inhalt der Behandlung mit Wasser ausgesetzt wurde, so zerstörte das anwesende Silberoxyd katalytisch das sich bildende Wasserstoffperoxyd vollkommen. Bei der Prüfung der Lösung auf H_2O_2 mit Titansäure zeigte sich nie eine Gelbfärbung, wenn das Silberschiffchen benutzt worden war, während dies bei Verwendung von Porzellanschiffchen der Fall war.

Es ist noch notwendig, zu erwähnen, daß die Meinungen über den Vorgang bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Silberoxyd sehr auseinandergehen. Mehrere Forscher halten den Vorgang für einen rein katalytischen, andere behaupten eine reduzierende Einwirkung auf Silberoxyd durch Wasserstoffperoxyd, falls dasselbe in genügendem Überschuß vorhanden ist. Bei der letzteren Annahme würden unsere Resultate der Peroxydsauerstoffbestimmungen zu hoch ausfallen. Da jedoch die angegriffene Menge Silber relativ gering ist, so würde der Fehler nicht sehr beträchtlich sein.

Nach den früher erörterten Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse im Ofen bei 100 Atm. Druck herrschte in der heißesten Zone innerhalb 5—6 cm eine ziemlich konstante Temperatur. Aus diesem Grunde wurde für die quantitativen Versuche ein Silberschiffchen von nur 4 cm Länge gewählt, das, in der heißesten Zone befindlich, einer fast gleichmäßigen Temperatur ausgesetzt war.

Da die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser unter stürmischer Gasentwicklung vor sich ging, war zur genauen Bestimmung des sich entwickelnden Sauerstoffs ein besonderer Apparat notwendig, der Gasverluste während der Wasserbehandlung ausschloß. Die von dem einen von uns angegebene Anordnung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Das langgestreckte Glasgefäß *a* besitzt zwei seitliche

Ansätze, deren einer rechtwinklig nach oben gebogen ist. *b* ist ein länglicher Tropftrichter, dessen Glasrohr durch den Gummistopfen des Gefäßes *a* hindurchführt. Der Tropftrichter ist oben durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein rechtwinklig gebogenes kurzes Glasrohr führt. Der herausragende Teil des Glasrohres ist mit einem Kapillarschlauch verbunden, dessen anderes

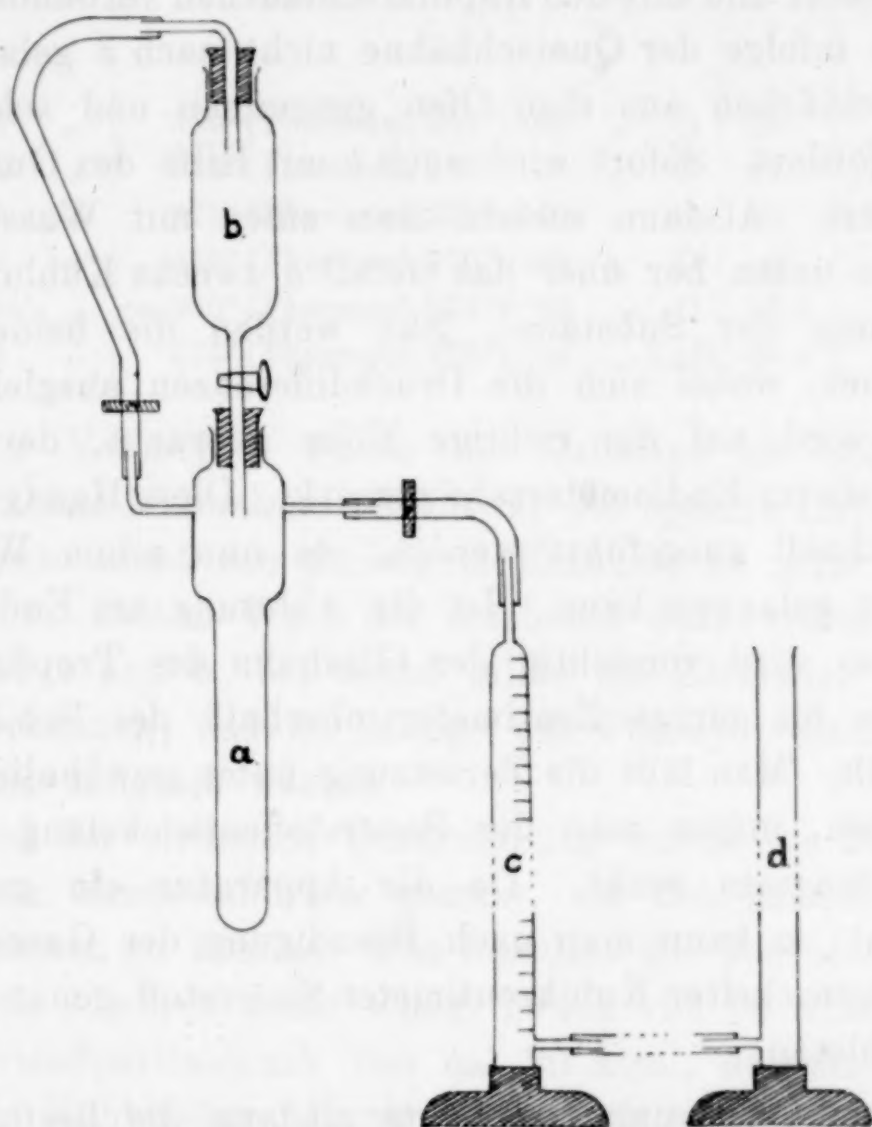


Fig. 3.

Ende über den nach oben gebogenen Ansatz des Gefäßes *a* geschoben ist. Der andere Ansatz trägt ebenfalls einen Kapillarschlauch, der die bis jetzt beschriebene Apparatur mit einem Paar HEMPELScher Büretten (*c, d*) verbindet. Beide Kapillarschläuche tragen Quetschhähne. Der Gang einer Sauerstoffbestimmung ist nun folgender: Während das Silberschiffchen sich noch im Druckofen befindet, wird die Apparatur, die auseinander genommen ist, vorbereitet. Der Tropftrichter wird zunächst zu drei Vierteln mit destilliertem Wasser angefüllt, wobei sein Ansatzrohr mit dem Glashahn trocken bleiben muß. Alsdann wird er mit dem Gummistopfen, der den einen Kapillarschlauch trägt, verschlossen, und der Quetschhahn

des Kapillarschlauches zugeschraubt. Eudiometerrohr (c) und Niveaurrohr (d) werden dann ungefähr bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Man läßt hierauf durch Heben des Niveauröhres das Wasser im Eudiometerrohr bis ungefähr zum obersten Teilstrich steigen und schraubt den Quetschhahn des am Eudiometerrohr befindlichen Kapillarschlauches zu. Nun wird das Glasgefäß *a* vollkommen trocken gemacht und mit den Kapillarschläuchen verbunden. Wasserdampf kann infolge der Quetschhähne nicht nach *a* gelangen. Jetzt wird das Schiffchen aus dem Ofen genommen und schnell in das Gefäß *a* befördert. Sofort wird auch *b* mit Hilfe des Gummistopfens fest aufgesetzt. Alsdann schiebt man einen mit Wasser gefüllten Zylinder von unten her über das Gefäß *a* zwecks Kühlung während der Zersetzung der Substanz. Nun werden die beiden Quetschhähne geöffnet, wobei sich die Druckdifferenzen ausgleichen. Das Niveaurrohr wird auf die richtige Höhe gebracht, der Stand des Wasserspiegels im Eudiometerrohr gemerkt. Diese Handgriffe müssen möglichst schnell ausgeführt werden, da nun schon Wasserdampf zur Substanz gelangen kann. Ist die Ablesung am Eudiometerrohr geschehen, so wird vorsichtig der Glashahn des Tropftrichters geöffnet und *a* bis einige Zentimeter oberhalb des Schiffchens mit Wasser gefüllt. Man läßt die Zersetzung unter gewöhnlichem Druck vor sich gehen, indem man der Sauerstoffentwicklung gemäß das Niveaurrohr langsam senkt. Da die Apparatur ein geschlossenes System bildet, so kann man nach Beendigung der Gasentwicklung die Anzahl entwickelter Kubikzentimeter Sauerstoff genau am Eudiometerrohr ablesen.

Der Sauerstoffbestimmung folgte alsdann die Bestimmung des Kaliums, die durch Titration der entstandenen Kaliumhydroxydlösung mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure ausgeführt werden konnte.

Die Ergebnisse der quantitativen Versuche, die stets mit dem gleichen Silberschiffchen unternommen wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt, unter der Annahme, daß K_2O_2 entsteht.

(Siehe Tabelle 8, S. 37.)

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß die größte Ausbeute, 70% R_2O_2 , bei einer Temperatur von 375° (Thermoelement 270°) erhalten wurde. Sowohl 100° tiefer als auch 100° höher bildete sich weniger Peroxyd. Bei zwei unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen hatte die Substanz eine verschiedene Vorbehandlung erfahren. Versuch 2 wurde mit gepulvertem Kaliumhydroxyd unter-

Tabelle 8.

Nr.	Behandl. der Subst. vor dem Versuche	Ver- suchs- dauer	Temperatur	Druck	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl	cement- wickel- ter O (red.)	Aus- beute an R_2O_2 in %
1	gepulvert	2 Stdn.	290° (Thermoel. 200°)	100 Atm. O	31	1.6	9.2
2	"	3 "	350° (Thermoel. 250°)	100 " O	25	8.7	62.1
3	vorher im Schiffchen geschm.	6 "	350° (Thermoel. 250°)	100 " O	18	3.1	30.7
4	gepulvert	3 "	375° (Thermoel. 270°)	100 " O	29	10.8	66.6
5	"	5 "	375° (Thermoel. 270°)	100 " O	40	15.7	70.1
6	"	2 "	470° (Thermoel. 350°)	100 " O	6	0.8	23.5
7	"	6 $\frac{1}{2}$ "	ca. 330° (Thermoel. 270°)	20 " O	17.5	2.8	28.6
8	"	4 "	375° (Thermoel. 270°)	96 " Luft	29.5	4.9	29.7

nommen; vor Versuch 3 wurde die Substanz im Schiffchen geschmolzen. Diese Maßnahme scheint für die spätere Oxydation nach dem Ergebnisse nicht von günstigem Einflusse zu sein. Versuch 3 zeigte nur den halben Wert der Ausbeute des zweiten Versuches. Die Versuche 4 und 5, bei denen allein die Zeitdauer verschieden ist, lassen erkennen, daß die Menge des Peroxyds nach 3 Stunden nur noch sehr langsam wächst.

Während der siebenten Untersuchung wurde die Substanz nur unter 20 Atm. Sauerstoffdruck gesetzt, um den Einfluß geringeren Druckes erkennen zu können. Das Resultat fiel bedeutend niedriger aus. Versuch 8 wurde unter einem Druck von 96 Atm. Luft, also einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 20 Atm., ausgeführt. Dieser Luft war die Kohlensäure durch Kaliumhydroxyd entzogen worden, das in fester Form vor dem Füllen der betreffenden Stahlflasche auf den Boden derselben gebracht worden war. Das Ergebnis des Versuches zeigt deutlich, daß die Oxydation des Kaliumhydroxyds bei ca. 375° vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist; denn es bildete sich unter 96 Atm. Luftdruck fast genau soviel Peroxyd wie unter 20 Atm. Sauerstoffdruck. Die Reaktionsprodukte beider Versuche hatten dasselbe Aussehen wie diejenigen bei 100 Atm. Sauerstoffdruck: gelbe Flecken auf tief dunkelgrünem Untergrund.

Bei dem Versuche mit komprimierter Luft haben wir außerdem geprüft, ob in der Schmelze nicht vielleicht KNO_2 oder KNO_3 enthalten wäre. Es hätte immerhin möglich sein können, daß auch der Stickstoff sich in irgendeiner Weise an der Reaktion beteiligte. Jedoch ließ sich weder Nitrit- noch Nitratbildung nachweisen.

Nach diesen Versuchen über die Oxydation des Kaliumhydroxids unter 100 Atm. Sauerstoffdruck trat die Frage hervor, ob das Verhalten des KOH ein nur diesem Körper eigentümliches ist, oder ob eine Behandlung der übrigen Alkalihydroxyde unter denselben Versuchsbedingungen dasselbe Ergebnis zeitigen würde.

2. Versuche mit Lithiumhydroxyd und Natriumhydroxyd.

Es wurden mehrere qualitative zweistündige Versuche mit diesen Substanzen unter 100 Atm. Sauerstoffdruck unternommen. Die Hydroxyde wurden in längere Porzellanschiffchen getan, um das Temperaturgefälle des Reaktionsraumes möglichst ausnutzen zu können. Die Temperatur der heißesten Stelle wurde zwischen 375° (Thermoelement 270°) und 570° (Thermoelement 450°) variiert. Zu einer Peroxydbildung führten die Versuche jedoch nicht. Die Substanzen entwickelten weder mit Wasser Sauerstoff, noch zeigten sie eine Titanreaktion. Zwar hatte das Lithiumhydroxyd nach den Versuchen einen bräunlichen Schimmer, doch rührte derselbe vielleicht von einer Verunreinigung her. Das Natriumhydroxyd zeigte am Rande einen schwach bläulichen Schimmer. Jedoch konnte in keinem Falle eine Bildung von Peroxyd oder eine Sauerstoffentwicklung festgestellt werden.

Während die Lithium- und Natriumverbindungen in vielen Fällen sich den Kaliumverbindungen keineswegs analog verhalten, wie es auch hier wieder der Fall ist, lassen Rubidium und Cäsium in den folgenden Versuchen ihre enge Beziehung zum Kalium erkennen. Rubidiumhydroxyd und Cäsiumhydroxyd zeigen in noch ausgeprägterem Maße die Oxydationsfähigkeit des Kaliumhydroxyds.

3. Versuche mit Rubidiumhydroxyd und Cäsiumhydroxyd.

Das benutzte Rubidiumhydroxyd war von KAHLBAUM bezogen worden. Cäsiumhydroxyd wurde aus Cäsiumsulfat durch Umsetzung mit Bariumhydroxyd bereitet. Die nötige Menge Bariumhydroxyd wurde berechnet, jedoch ein Überschuß an Cäsiumsulfat genommen, um sicher einen Rest Bariumhydroxyd zu vermeiden. Derselbe hätte im Druckofen möglicherweise Bariumperoxyd bilden können und so die Ergebnisse unsicher gemacht. Die Cäsiumhydroxydlösung wurde in einem Silbertiegel innerhalb eines elektrischen Heraeus-Tiegelofens vorsichtig zur Trockne eingedampft und in einem Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Die Ergebnisse der folgenden Tabelle wurden auf dem beim Kaliumhydroxyd eingeschlagenen Wege in vollkommen analoger Weise erhalten.

Tabelle 9.

Nr.	Substanz ge- pulvert	Ver- suchs- dauer Stdh.	Temperatur	Druck	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl	ccm ent- wick. O (red.)	Ausbeute an Pr_2O_2 in %
1	RbOH	2	350° (Thermoel. 250°)	100	15	6.3	75
2	RbOH	2 $\frac{1}{2}$	375° (Thermoel. 270°)	100	10	4.2	75
3	CsOH	8	350° (Thermoel. 250°)	92	16	7.34	81.9
4	CsOH	3	350° (Thermoel. 250°)	100	20	10.7	95.5
5	CsOH	1 $\frac{1}{2}$	420° (Thermoel. 310°)	100	20.5	10.1	88

Man sieht, daß die Ausbeuten an Peroxyd größer sind als beim Kaliumhydroxyd. In einem besonders günstigem Falle (Versuch 4) wurde sogar 95.5 % gefunden. Die Reaktionsprodukte sahen dem aus Kaliumhydroxyd entstandenen Körper sehr ähnlich. Die Oxydation des Rubidiumhydroxyds ergab in Versuch I eine tiefdunkelgrüne Substanz mit dunkelviolettem Schimmer. Versuch II, der bei etwas höherer Temperatur ausgeführt wurde, ließ einen zitronengelben Körper mit dunkelgrünem Untergrund entstehen. Die Oxydation des Cäsiumhydroxyds führte in allen 3 Fällen zu einem tiefdunkelgrünen Schmelzprodukt mit gelben Flecken. Möglicherweise handelt es sich bei dem Auftreten der dunkelgrünen Farbe aller dieser Versuche um ein Zusammentreffen von Gelb und Blauviolett wie bei den Untersuchungen bei Kaliumhydroxyd. Die von RENGADE hergestellten Peroxyde des Rubidiums und Cäsiums besitzen sämtlich einen gelben Farbton mit Ausnahme von Rb_2O_3 und Cs_2O_3 , die schwarz aussehen sollen:

Rb_2O_2 hellgelbe Kristalle,¹

Rb_2O_3 schwarz,¹

Rb_2O_4 gelbbraune Masse,¹

Cs_2O_2 schwachgelbliche Kristalle,²

Cs_2O_3 schwarz,²

Cs_2O_4 kolophoniumgelb.²

¹ RENGADE, *Compt. rend.* **142** (1906), 1533, **145** (1907), 236; *Ann. chim. phys.* **11** (1907), 348.

² RENGADE, *Compt. rend.* **142** (1906), 1149, **140** (1905), 1536.

Somit würde auch die Farbe der aus Rubidiumhydroxyd und Cäsiumhydroxyd im Druckofen erhaltenen Reaktionsprodukte eine Bildung von Peroxyd bestätigen.

Überblickt man die mit den Alkalihydroxyden angestellten Untersuchungen, so findet man, daß die Oxydationsfähigkeit bei ca. 375° unter 100 Atm. Sauerstoffdruck mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Die Reihenfolge der Alkalien im periodischen System der Elemente ist folgende: Li, Na, K, Rb, Cs. Die Hydroxyde des Lithiums und Natriums vermögen sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht zu oxydieren. Bei den Hydroxyden des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums folgt die Menge des gebildeten Peroxyds der Stellung dieser Elemente im periodischen System.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen über das Verhalten der Alkalihydroxyde gegen Sauerstoff bei hohem Druck bis zu 100 Atm. ergaben, daß die Hydroxyde von Kalium, Rubidium und Cäsium in wachsendem Maße Peroxyde bilden, nicht aber diejenigen des Lithiums und Natriums. Diese peroxydhaltigen Reaktionsprodukte geben beim Auflösen unter starker Kühlung Wasserstoffperoxyd, anderenfalls liefern sie Sauerstoffentwicklung. Gegen kohlensäurefreie komprimierte Luft von 100 Atm. verhielt sich Kaliumhydroxyd bei 350° genau wie gegen Sauerstoff von 20 Atm. Eine Aufnahme von Stickstoff in Form von Kaliumnitrit oder Kaliumnitrat haben wir nicht beobachtet.

Charlottenburg, Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule, im Februar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen. LXXIX.**

Über Cer-Aluminiumlegierungen.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 1 Figur im Text und 3 Tafeln.

Bei der Herstellung und der Untersuchung von Cer-Aluminiumlegierungen zwecks Ermittlung des Zustandsdiagrammes dieses Systems ist man noch mehr, wie beim Arbeiten mit Cer-Zinnlegierungen, über welche kürzlich berichtet wurde,¹ durch experimentelle Schwierigkeiten behindert. Die Cer-Aluminiumlegierungen wurden wieder nach demselben sich gut bewährenden Verfahren, wobei es auf möglichst rasches Zusammenschmelzen des Metallgemisches ankommt, hergestellt. Es erwies sich das Arbeiten mit je 20 g der Metallgemische und die Anwendung einer Temperatur von ca. 1100° zur Vornahme des Zusammenschmelzens am geeignetsten. Die Vereinigung der Metalle erfolgt dann ruhig und unter plötzlichem heftigen Aufleuchten der Schmelze, welche einer vorübergehenden Temperatursteigerung auf ca. 1600—1700° entspricht. Wird das Zusammenschmelzen jedoch bei einer höheren Temperatur als 1100° vorgenommen, so nimmt die Reaktion infolge der dann eintretenden plötzlichen Verdampfung von Aluminium leicht einen explosionsartigen Charakter an. Da die Erfahrung gezeigt hat, daß sich Aluminiumtropfen leicht mit elastischen Oxydhäutchen überziehen, welche das Zusammenfließen und die Bildung einheitlicher Legierungen verhindern, so wurde das Aluminium immer nur in Form eines einzigen Stückes von dem erforderlichen Gewicht verwandt, wodurch sich derartige Inhomogenität der Reguli verhüten ließ. Um ferner mit Hinsicht auf die ziemlich beträchtliche Verschiedenheit der spezifischen Gewichte ($\text{Ce} = 6.63$, $\text{Al} = 2.6$) eine gleichmäßige Durchmischung zu erzielen, wurde das Aluminium zu unterst gelegt und darauf das Cer, letzteres ebenfalls in einem

¹ Z. anorg. Chem. 72 (1911), 319.

oder wenigen großen Stücken. Bei der mikroskopischen Untersuchung stellte sich aber heraus, daß trotz dieser Maßregel die Zusammensetzung der Reguli keine gleichmäßige war, indem sich stets die Cer-reicheren, schwereren Kristallarten im unteren, die leichteren Al-reicheren im oberen Teil des Regulus angesammelt fanden. Zwischen 66 und 100 Atomprozent Al ließ sich dieser Übelstand durch vorsichtiges Rühren mit dem Schutzrohr des Thermoelementes beseitigen, dagegen bildete es zwischen 0 und 66 Atomprozent Al die Hauptschwierigkeit der Untersuchung, da Umrühren mit dem Schutzrohr des Thermoelementes wirkungslos und die Anwendung eines zweckmäßig geformten Rührers aus Metalldraht bei hohen Temperaturen zwischen 30 und 66 Atomprozent Al ausgeschlossen war. In diesem letzteren Gebiet ließ sich durch wiederholtes Umschmelzen des mit seiner Oberseite nach unten in das Schmelzrohr gelegten Regulus eine gleichmäßige Durchmischung desselben erzielen. Nur zwischen 0 und 30 Atomprozent Al konnte mit Erfolg ein Eisenrührer verwandt werden, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die betreffenden Legierungen schon bei 800° vollkommen flüssig sind und der Rührer erst bei dieser niedrigen Temperatur, bei welcher er noch nicht wesentlich angegriffen wird, eingeführt zu werden braucht. Die betreffenden Reguli erwiesen sich als homogen.

Da die inhomogenen Reguli Kristallarten enthielten, welche sich aus einer homogenen Schmelze der betreffenden Konzentration nicht ausscheiden können, so kann die Inhomogenität nicht erst während der Kristallisation durch Saigerung entstanden sein, sondern die Schmelze war schon vor Beginn der Kristallisation inhomogen. Daß trotz der Heftigkeit der Vereinigung von Cer und Aluminium keine Legierungen von einheitlicher Zusammensetzung entstehen, erklärt sich wohl dadurch, daß als primäres Produkt bei der heftigen Vereinigung der beiden Metalle immer erst die Verbindung CeAl_4 entsteht und daß die Lösung weiterer Mengen von Cer in einer Schmelze von dieser Zusammensetzung viel träger verläuft, was man aus dem Umstande schließen muß, daß die Wärmetönung bei der Vereinigung bei der Konzentration der Verbindung CeAl_4 (80 Atomprozent Al) ein Maximum hat. Man kann sich daher vorstellen, daß nach der Reaktion beim Zusammenschmelzen die entstandene flüssige Legierung CeAl_4 sogleich an die Oberfläche der Schmelze steigt und sich bei mangelnder Durchmischung mit dem überschüssigen flüssigen Cer nur träge weiter verbindet.

Dieser für die thermische Untersuchung so hinderliche Übelstand brachte andererseits den Vorteil mit sich, daß man an einem Regulus die Strukturen einer ganzen Reihe aufeinander folgender Zustandsgebiete im Zusammenhange überblickt, was für die Orientierung von ganz erheblichem Nutzen war. Unter diesen Umständen mußte eine große Anzahl von Abkühlungskurven, welche von inhomogenen Reguli herrührten, verworfen werden. Die nachstehenden Resultate beziehen sich nur auf homogene Legierungen.

Die Schmelzversuche wurden zuerst in Probierröhren aus Kohle vorgenommen. Es stellte sich jedoch heraus, daß zwischen 0 und 66 Atomprozent Al von den Schmelzen beträchtliche Mengen von Kohle aus der Gefäßwand aufgenommen wurden, was den Verlauf der Abkühlungskurven sowie die Struktur der Reguli so komplizierte, daß hieraus bestimmte Schlüsse betreffs des Zustandsdiagrammes nicht gezogen werden konnten. Schmelzen mit über 66 Atomprozent Al greifen das Kohlerohr nur wenig an und die so erhaltenen Resultate stimmten mit denen, welche ich unter Verwendung von Porzellanschmelzrohren erhielt, innerhalb der Fehlergrenze überein. Auf Porzellanrohre ist die Einwirkung der Schmelzen, selbst der Cer-reichen, bis zu Temperaturen von 1100—1200° nur geringfügig. Erst bei noch höherem Erhitzen wird auch das Porzellan lebhafter angegriffen und es gelangen hierbei Silicium bzw. Siliciumverbindungen in die Schmelze, was an der Entwicklung kleiner Mengen von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff bei Einwirkung von konzentrierter HCl auf die Reguli erkannt werden konnte. Außerdem wurde hierbei auch immer etwas Geruch nach Kohlenwasserstoffen wahrgenommen, was, wie früher erwähnt, auf einen kleinen Kohlegehalt des verwandten Cers zurückzuführen ist. In der Nähe von 1500° wird die Einwirkung der Schmelze auf das Porzellan schon so lebhaft, daß das dünnwandige Porzellanschutzhrohr des Thermoelementes rasch zerstört wird und die Bestimmung der Abkühlungskurven der betreffenden hochschmelzenden Legierungen infolgedessen leicht mißglückt. Schmelzrohre aus Magnesia erwiesen sich als völlig ungeeignet, weil die Schmelze von dem porösen Gefäßmaterial aufgesogen wird und außerdem bei höherer Temperatur das Aluminium heftig auf Magnesia einwirkt, was bereits HINDRICH¹ bei der Darstellung von Chrom-Aluminiumlegierungen beobachtete. Hiernach sind Gefäße aus Porzellan für die Herstellung der Cer-Aluminium-

¹ Z. anorg. Chem. 59 (1908), 414.

Tabelle

Zusammensetzung d. Leg. in Gew.-% unter Berücksichtigung d. Beimengungen des Cers			Verhältnis Al:Ce bezogen auf Al+Ce=100			Temp. d. Beginn d. pr. Ausscheid. einer Kristallart in °	Temperaturen und Zeitdauer der im Zweistoffsystem nonvarianten Gleichgewichte										Umwandlungen	
Al	Ce	Beimeng.	Gew.-% Al	Ce	Atom-% Al	Ce	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in °	Zeit in Sek.
0	93.5	6.5	0	100.0	0	100.00	830	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*1.5	92.1	6.4	1.6	98.4	7.76	92.24	693	586	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*3	90.7	6.3	3.2	96.8	14.60	85.40	—	590	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*4	89.8	6.2	4.3	95.7	18.86	81.14	604	576	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*5	88.8	6.2	5.3	94.7	22.45	77.55	610	588	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*6	87.9	6.1	6.4	93.6	26.13	73.87	614	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*6.2	87.7	6.1	6.6	93.4	26.77	73.23	579	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
*6.5	87.4	6.1	6.9	93.1	27.72	72.28	589	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
*7	87.0	6.0	7.4	92.6	29.25	70.75	—	592	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*8	86.0	6.0	8.5	91.5	32.46	67.54	631	590	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	85.1	5.9	9.6	90.4	35.46	64.54	—	keine Beob.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*10	84.2	5.8	10.6	89.4	38.05	61.95	859	785	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*12	82.3	5.7	12.7	87.3	42.96	57.04	1000	596	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*14	80.4	5.6	14.8	85.2	47.36	52.64	1250	594	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*16	78.5	5.5	16.9	83.1	51.27	48.73	1286	575	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*17.5	77.1	5.4	18.5	81.5	54.01	45.99	1380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*19	75.7	5.3	20.0	80.0	56.42	43.58	1380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*20	74.8	5.2	21.0	79.0	57.91	42.09	1416	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*22	72.9	5.1	23.1	76.9	60.88	39.12	1438	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*25	70.1	4.9	26.3	73.7	64.87	35.13	1460	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	67.3	4.7	29.3	70.7	68.21	31.79	1483	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	65.5	4.5	31.4	68.6	70.31	29.69	1432	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	63.7	4.3	33.4	66.6	72.16	27.84	1400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36.5	59.4	4.1	38.0	62.0	76.04	23.96	1332	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	58.0	4.0	39.9	60.1	77.49	22.51	1313	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	57.0	4.0	40.6	59.4	77.99	22.01	1286	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*40	56.1	3.9	41.6	58.4	78.68	21.32	1250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*41.5	54.7	3.8	43.1	56.9	79.68	20.32	1244	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48.5	52.8	3.7	45.1	54.9	80.99	19.01	1245	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	46.8	3.2	51.7	48.3	84.71	15.29	1183	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	37.4	2.6	61.6	38.4	89.28	10.72	1072	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
73	25.2	1.8	74.3	25.7	93.73	6.27	854	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	9.4	0.6	90.5	9.5	98.05	1.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0	0	100.0	0	100.00	0	660	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

legierungen am geeignetsten und die Versuche zwischen 0—66 Atomprozent Al wurden daher unter Verwendung von Porzellanschmelz-

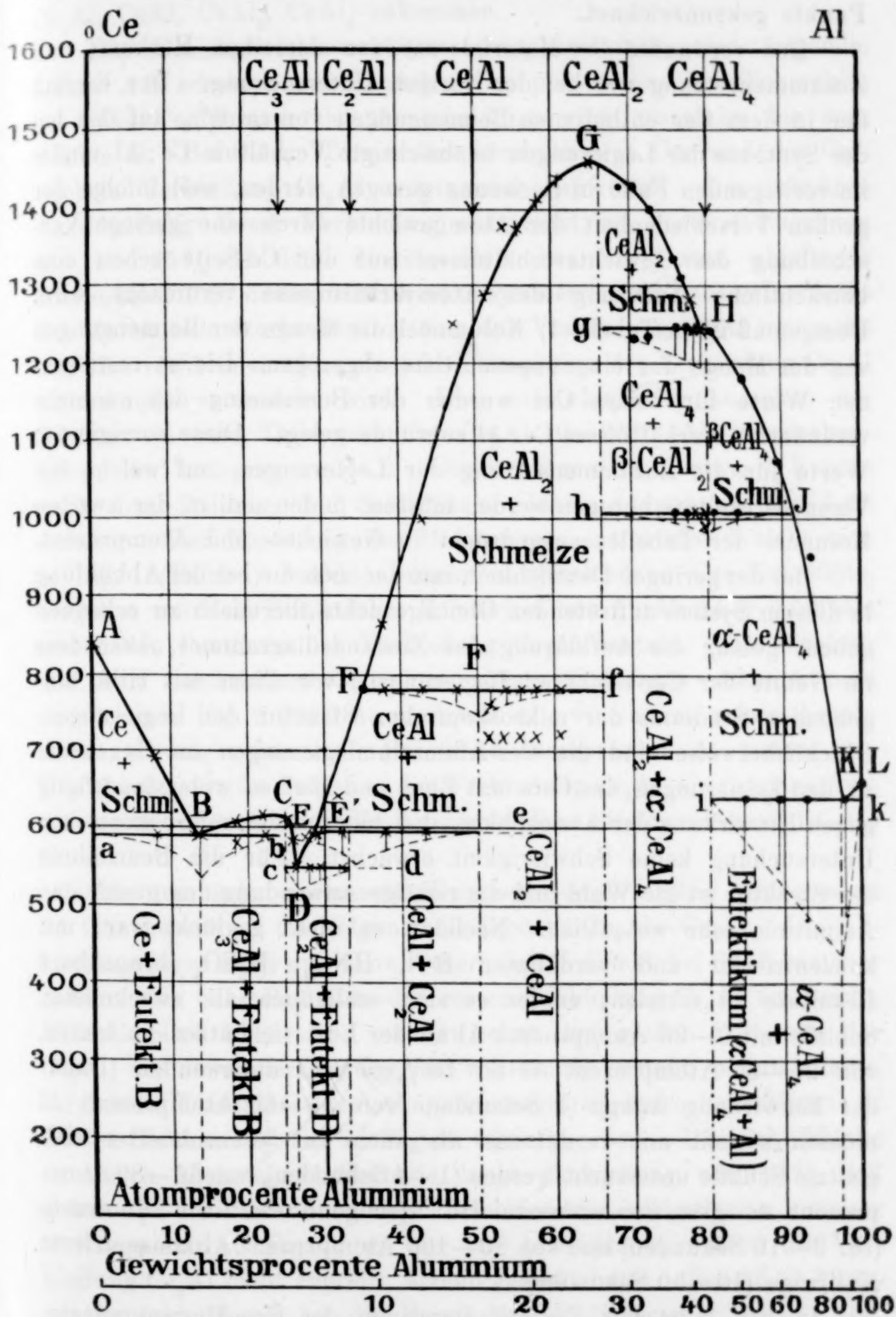


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Cer-Aluminiumlegierungen.

rohren wiederholt. Diese Resultate sind in der Tabelle und Fig. 1 durch Sternchen (*), die mit Kohlerohren erhaltenen in Fig. 1 durch Punkte gekennzeichnet.

Das verwandte Cer-Material war von derselben Herkunft und Zusammensetzung wie bei der vorigen Untersuchung. Der Einfluß der in dem Cer enthaltenen Beimengungen von ca. 6% auf das bei der Synthese der Legierungen beabsichtigte Verhältnis Ce:Al mußte im vorliegenden Falle in Rechnung gezogen werden, weil infolge der großen Verschiedenheit der Atomgewichte durch eine geringe Verschiebung des Gewichtsverhältnisses auf der Ce-Seite schon eine beträchtliche Änderung des Atomverhältnisses verursacht wird. Demgemäß ist in Tabelle 1, Kolumne 1 die Menge der Beimengungen von der Menge des eingewogenen Cers abgezogen. Die so restierenden Werte für reines Cer wurden der Berechnung des nunmehr veränderten Verhältnisses Ce:Al zugrunde gelegt. Diese korrigierten Werte für die Zusammensetzung der Legierungen, auf welche die Versuchsergebnisse bezogen werden müssen, finden sich in der zweiten Kolumne der Tabelle, ausgedrückt in Gewichts- und Atomprozent.

Bei der geringen Deutlichkeit, mit der sich die bei der Abkühlung in diesem System auftretenden Gleichgewichte thermisch zu erkennen geben, gelang die Aufklärung des Zustandsdiagrammes, besonders im Gebiete der Cer-reicheren Legierungen, vor allem mit Hilfe eingehenden Studiums der mikroskopischen Struktur der Legierungen. Glücklicherweise sind die Cer-Aluminiumlegierungen im Gegensatz zu den Legierungen des Cers mit Zinn und Blei so widerstandsfähig gegen Einwirkung der Atmosphäre, daß hieraus der mikroskopischen Untersuchung keine Schwierigkeit erwächst. Für die Beurteilung der Struktur ist die Wahl und die richtige Anwendung des geeigneten Ätzmittels sehr wesentlich. Nachdem es nicht geglückt war, mit konzentrierter und verdünnter HCl, HNO₃, H₂SO₄ brauchbare Resultate zu erzielen, erwies es sich schließlich als zweckmäßig, Schliffe mit 0—25 Atomprozent Al an der Luft sich ätzen zu lassen, von 25—35 Atomprozent Al ist 10%ige HCl anzuwenden (Dauer der Einwirkung knapp 1 Sekunde), von 35—66 Atomprozent Al müssen sowohl mit verdünnter als auch mit konzentrierter HCl geätzte Schliffe untersucht werden (1—4 Sekunden), von 66—80 Atomprozent Al gibt konzentrierte HCl genügend deutliche Kontraste (ca. 3—10 Sekunden) und von 80—100 Atomprozent Al konzentrierte Kalilauge (10—30 Sekunden).

In Fig. 1 ist das Zustandsdiagramm der Cer-Aluminiumlegie-

rungen wiedergegeben. Wie man daraus ersieht, treten im System Ce—Al fünf chemische Verbindungen auf, denen die Formeln Ce_3Al , Ce_2Al , CeAl , CeAl_2 , CeAl_4 zukommen.

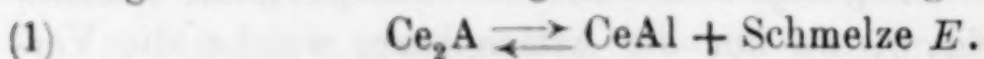
Die Gleichgewichtsverhältnisse im einzelnen sind folgende. Längs AB scheidet sich zunächst Cer primär aus den Schmelzen ab. Die Temperatur der Ausscheidung wird erniedrigt bis zum Punkte B . Bei dieser Temperatur kristallisieren Cer und die Cer-reichste Verbindung Ce_3Al miteinander eutektisch. Der primären Ausscheidung dieser Verbindung entspricht im Zustandsdiagramm das bis 25% Al flach ansteigende, über 25% steil abfallende Maximum BCD , dessen auffallend unsymmetrischer Bau wahrscheinlich durch eine starke Dissoziation der Verbindung Ce_3Al einerseits und eine verhältnismäßig schwache Dissoziation der Verbindung Ce_2Al andererseits verursacht wird. Das mikroskopische Aussehen der Struktur in dem Teilsystem Ce— Ce_3Al (0—25% Al) veranschaulichen die Photogramme 1—3. Die Struktur wird in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Polieren der Schlifffläche durch Ätzung an der Luft sichtbar. Der Forderung des Diagrammes entsprechend sieht man in Fig. 1 (Tafel I) dunkle, primär ausgeschiedene Cer-Kristallite, umgeben von dem Eutektikum B , welches aus dunklen Cer-Partikeln und hellen Partikeln der Verbindung Ce_3Al besteht. Die Struktur und den eutektischen Charakter dieses Gemenges erkennt man deutlicher in Fig. 2 (14.6 Atomprozent Al), wo nahezu reines Eutektikum wiedergegeben ist. Bei 22.45 Atomprozent Al treten, wie Fig. 3 zeigt, weiße Polyeder der Verbindung Ce_3Al als primäre Ausscheidung auf, das sekundär ausgeschiedene Strukturelement ist das Eutektikum B .

Die demnächst untersuchte Konzentration mit 26.13 Atomprozent Al fällt bereits in das folgende Teilsystem Ce_3Al — Ce_2Al . Die Abkühlungskurve zeigt nur einen thermischen Effekt bei 614° , welcher nahezu dem Schmelzpunkte der reinen Verbindung Ce_3Al entspricht. Mikroskopisch aber sieht man zwischen den großen Polyedern der Ce_3Al , aus denen der Regulus fast vollständig besteht, bereits kleine, vereinzelte Einschlüsse des sekundär ausgeschiedenen Eutektikums D . Dieses Strukturbild ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die Schlifffläche ist durch höchstens 1 Sekunde lange Einwirkung von 10% HCl geätzt und die Verbindung Ce_3Al erscheint hier infolgedessen schwarz im Gegensatz zu Fig. 3, wo nur die Atmosphäre, welche die Verbindung Ce_3Al nicht angreift, ätzend gewirkt hatte. Bei 26.77 Atomprozent (vgl. Fig. 5) ist die Menge des die schwarzen primär aus-

geschiedenen Kristallite umgebenden Eutektikums *D* bereits größer und man bemerkt hier deutlicher wie in Fig. 4, daß die hellere Komponente des Eutektikums teils aus ganz hellen, teils aus anderen durch das Ätzmittel stärker angegriffenen Partikelchen besteht. Auf diesen Umstand, der wahrscheinlich auf eine Beimengung des Cers zurückzuführen ist, werde ich später zurückkommen. Eine Konzentration von 27.72 Atomprozent Al muß nahezu der eutektischen Konzentration entsprechen. Man erkennt hier (vgl. Fig. 6), daß das Eutektikum *D*, dem Diagramm gemäß, aus einer überwiegenden dunklen Grundmasse Ce_3Al besteht, in welcher helle Lamellen der Verbindung CeAl_2 verteilt sind. Dieselben scheinen im wesentlichen aus dem oben erwähnten ganz hellen Strukturbestandteil zu bestehen, während der stärker sich ätzende nicht deutlich zu erkennen ist.

Aus vorstehendem ergibt sich, daß die Zusammensetzung der Verbindung, welche dem Punkte *C* entspricht, zwischen 22.45 und 26.13 Atomprozent Al, und zwar sehr nahe der letzteren Konzentration liegen muß, da ein Regulus von dieser Zusammensetzung, wie seine Struktur zeigt, nahezu aus der reinen Verbindung besteht. Diesen Verhältnissen genügt nur die einfache Formel Ce_3Al mit 25 Atomprozent = 6.04 Gewichtsprozent Al.

Die nächste, Al-reichere Verbindung Ce_2Al scheidet sich bei den Temperaturen des kurzen Kurvenastes *DE* primär aus. Dem entsprechend sieht man bei 29.25 Atomprozent Al (Fig. 7, Tafel II) hellere, primär ausgeschiedene Kristallite dieser Verbindung, welche sich als Strukturelement durch ihre abgerundeten Umrisse von den übrigen Cer-Aluminiumverbindungen unterscheidet. Unter denselben Bedingungen beim Ätzen, unter denen sich die Verbindung Ce_3Al schwarz färbt, nimmt die Verbindung Ce_2Al eine hellere, braungelbe Färbung an. Fig. 7 zeigt die letztere Verbindung primär ausgeschieden. Die Granulation auf der Oberfläche der Kristallite CeAl_2 wird durch Ätznäpfchen erzeugt. Sekundär hat sich das Eutektikum *D* ausgeschieden, dessen dunkle Grundmasse aus der Verbindung CeAl_3 besteht. Bei der Temperatur der Horizontalen *Ee* (595°) schmilzt die Verbindung Ce_2Al unter Zerfall in die Al-ärmere Schmelze *E* und die Al-reichere, bei höheren Temperaturen beständige Kristallart CeAl gemäß der Gleichung



Die Verbindung CeAl , welche sich längs *EF* primär ausscheidet, spaltet sich bei der Temperatur von *Ff* (780°) gleichfalls, und zwar

in die Al-ärmere Schmelze *F* und die erst bei der hohen Temperatur von 1460° zu einer homogenen Flüssigkeit schmelzende Verbindung CeAl_2 , nach der analogen Gleichung



Die mikroskopische Untersuchung der betreffenden Reguli zeigt nun, daß die genannten beiden Reaktionen, selbst bei Verlangsamung der Abkühlungsgeschwindigkeit, infolge der Bildung von Umhüllungen nur sehr unvollständig verlaufen. Infolgedessen bestehen die Legierungen mit 29.25—66.6 Atomprozent Al, in denen sich die Reaktionen vollziehen, nicht, wie es bei deren quantitativem Verlaufe der Fall sein müßte, aus zwei sondern aus drei, zum Teil sogar aus vier Kristallarten.

Die Fig. 8—16 veranschaulichen das Aussehen der Struktur in diesem Gebiet. Zwischen *E* und *E'* sollten die primär längs *EF* ausgeschiedenen Kristalle CeAl restlos unter Bildung der Verbindung Ce_2Al aufgezehrt werden, die Reguli dürften daher nur noch Kristalle Ce_2Al , umgeben von dem Eutektikum *D* enthalten. Statt dessen findet man durchweg noch die charakteristischen Kristalle CeAl , umhüllt von einer Kruste der Verbindung CeAl_2 , welche die weitere Reaktion der Kristalle CeAl mit der Schmelze hemmte, und außerdem eine dementsprechend zu große Menge des Eutektikums *D*. Fig. 8 veranschaulicht das beschriebene Strukturbild. Der große rautenförmig geschnittene helle Kristall gehört der Verbindung CeAl an, die stärker geätzte umhüllende Masse erkennt man leicht als die aus der Fig. 7 bekannte Cer-reichere Verbindung Ce_2Al , die am stärksten geätzte Grundmasse ist das noch Cer-reichere Eutektikum *D*. In Fig. 9 erblickt man bei schwächerer Vergrößerung eine größere Anzahl primär ausgeschiedener Kristalle CeAl , welche an ihren Rändern teils mehr, teils weniger deutliche Spuren der beginnenden Aufzehrung gemäß der Reaktion 1 erkennen lassen. Die Kruste der Verbindung Ce_2Al , welche die Kristalle CeAl umhüllt, ist hier nicht zu sehen, weil der Schliff, um die Konturen der Kristalle CeAl deutlicher hervortreten zu lassen, stärker wie in Fig. 8 geätzt ist. Nach schwächerem Ätzen der Schlifffläche überzeugt man sich, daß außer dem Eutektikum *D*, ebenso wie in Fig. 8 noch die umhüllende Verbindung Ce_2Al vorhanden ist. Wie man aus den verschiedenen Schnittfiguren der verschieden zur Schliffebene gelagerten Kristalle CeAl schließen darf, sind die Kristalle der Verbindung CeAl schön ausgebildete, lange, vierkantige Prismen.

Zwischen $F-f$ (35—66.6 Atomprozent Al) bilden die Kristalle $CeAl$ ihrerseits das umhüllende Strukturelement, während als primär ausgeschiedenes, umhülltes Strukturelement eine neue Kristallart, die Verbindung $CeAl_2$ auftritt. Durch 3—4 Sekunden langes Ätzen mit verdünnter (10%iger HCl) erhält man das in Fig. 12 und 13 wiedergegebene charakteristische Bild von der Struktur in diesem Gebiete. Die bei den Temperaturen von Ee und cd tertiär bzw. quartär ausgeschiedenen Strukturelemente werden hierbei gleichmäßig schwarz geätzt und es treten dadurch die hellen, am Rande eigentümlich gezackt erscheinenden Kristalle der Verbindung $CeAl_2$ hervor, deren skelettartigen Charakter man deutlicher in Fig. 12, bei schwächerer Vergrößerung in Fig. 13 (Tafel III) erkennbar ist. Die die Skelette $CeAl_2$ umhüllende zackige Kruste besteht aus der Verbindung $CeAl$, welche sich gemäß der Reaktion 2 aus Schmelze F und Kristallen $CeAl_2$ sekundär gebildet hat. In Wirklichkeit ist die umhüllende Kruste aus der Verbindung $CeAl$ durch ihre mehr gelbliche Färbung viel deutlicher, als es auf der Photographie zum Ausdruck gekommen ist, von den weißen Skeletten der Verbindung $CeAl_2$ zu unterscheiden, und man findet, daß die letzteren, anstatt zwischen FF' restlos unter Bildung der Verbindung aufgezehrt zu werden, nur von einer ganz dünnen Schicht dieser Verbindung umhüllt sind. Infolgedessen tritt auch die Verbindung Ce_2Al als tertiäres Ausscheidungsprodukt noch in Legierungen mit mehr Aluminium, als die Verbindung $CeAl$ erfordert, auf. Die Reaktion 2 verläuft also, ebenso wie 1 nur sehr unvollständig. Ätzt man die Schliffe dieses Konzentrationsgebietes mit konzentrierter HCl , so verschwindet auch die die Verbindung $CeAl_2$ umhüllende Schicht von $CeAl$ unter einer gleichmäßigen Schwärzung und man erblickt die weißen Kristalle der ersteren Verbindung, $CeAl_2$, in den ihnen eigentümlichen polygonalen Umrissen, wie aus Fig. 14 ersichtlich ist. Fig. 15 und 16 zeigen, daß ein Regulus mit 60.88 Atomprozent Al vorwiegend, und ein solcher mit 64.87 Atomprozent Al beinahe ausschließlich aus den Polyedern der Verbindung $CeAl_2$ besteht.

Außer den vorstehend beschriebenen, leicht identifizierbaren Strukturelementen wurde zwischen 35 und 50 Atomprozent Al, wie bereits auf Seite 8 erwähnt, noch eine weitere, nur in geringer Menge auftretende Kristallart beobachtet. In Fig. 10 findet man bei stärkerer ($180\times$) Vergrößerung die fragliche Kristallart, die sich teils am (linken oberen) Rande der großen hellen Kristalle $CeAl$ gebildet hat. Wie schon die Abbildung erkennen läßt, wird diese

Kristallart von dem Ätzmittel (10%ige HCl) nur wenig angegriffen, und unterscheidet sich hierin kaum von den Kristallen CeAl, dagegen sehr deutlich von der Cer-reicheren Verbindung Ce_2Al , welche sich, am oberen Rande der Abbildung erkennbar, am Rande der weißen Kristalle CeAl abgesetzt hat. Wahrscheinlich ist diese, immer nur in geringer Menge zwischen 35 und 50 Atomprozent Al beobachtete Kristallart eine aus dem Cer herrührende Beimengung, vielleicht eine Verbindung der Elemente Lanthan und Didym, welche, wie analytisch festgestellt wurde, den Hauptbestandteil der Beimengungen des angewandten Cers bildeten.

Schließlich ist in Fig. 11 noch ein Beispiel gegeben für die Veränderung der Struktur, welche bei der Herstellung der Legierungen mit 0–66 Atomprozent Al in Kohlerohren durch Aufnahme von Kohle hervorgerufen wird. Die abgebildete Struktur entspricht derselben Konzentration wie die in Fig. 12 u. 13 wiedergegebene. Während die Schlifffläche des kohlefreien Regulus an der Luft unverändert bleibt und die Struktur erst nach dem Ätzen sichtbar wird, sieht man sogleich auf der fertigpolierten Schlifffläche des kohlehaltigen Regulus, wie Fig. 11 zeigt, beträchtliche Mengen eines grauschwarzen, primär ausgeschiedenen Strukturelementes von dendritischer Anordnung. Im Verlauf von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde läuft die umgebende Grundmasse bis auf vereinzelte, unverändert weiß bleibende, unregelmäßig begrenzte Partien violett an. In diesem Zustande wurde die Schlifffläche photographiert, wobei die beschriebene Differenzierung der Grundmasse bereits deutlich sichtbar geworden ist. Am linken Rande des Photogrammes ist zu bemerken, daß das weiße Strukturelement mit dem dunklen dendritischen ein feinkörniges Eutektikum bildet. Die Schlifffläche verändert sich jedoch noch weiter, derart, daß nach einigen Stunden das dunkle Strukturelement zu verblassen beginnt und als Hauptbestandteil der Struktur in der ursprünglichen Grundmasse braune Polygone, meist Quadrate und Dreiecke mit verwaschenen Umrissen sichtbar werden, welche im Verlauf von einigen Tagen noch verschiedene Anlauffarben zeigen. Diese beiden Strukturelemente, das grauschwarze dendritische und die verwaschenen bunt anlaufenden Polygone wurden in wechselnder Menge immer in den in Schmelzröhren aus Kohle hergestellten Reguli mit 0–50 Atomprozent Al angetroffen, aber niemals in solchen Reguli, welche in Schmelzröhren aus Porzellan hergestellt worden waren, woraus man schließen darf, daß es sich um Kohle, bzw. Kohleverbindungen

handelt, und nicht um Kristallarten, welche dem System Ce—Al eigentümlich sind.

Die beiden Verbindungen Ce_2Al und CeAl , derer Existenz und Bildungsweise gemäß den Gleichungen 1 und 2 auch aus den thermischen Daten gefolgert werden muß, lassen sich, wie im vorhergehenden gezeigt wurde, mikroskopisch deutlich nachweisen. Leider ist die Bestimmung ihrer Zusammensetzung nicht mit gleicher Sicherheit ausführbar, weil man sich hierbei, wegen der Langsamkeit ihrer Bildung, auf die Ermittlung des Maximums der Haltezeiten bei den Temperaturen Ff bzw. Ee beschränken muß und die betreffenden thermischen Effekte nur klein sind. Für das Gleichgewicht Ee findet man das Maximum der Haltezeiten bei rund 33 Atomprozent Al, für Ff bei rund 50 Atomprozent, woraus für die Kristallarten, welche sich bei den betreffenden Reaktionen bilden, die einfachen Formeln Ce_2Al bzw. CeAl sich ergeben.

Zu der Formel der folgenden, Al-reicheren Verbindung CeAl_2 , welche sich bei den Temperaturen des durch das Maximum G ausgezeichneten Kurvenstückes FGH primär ausscheidet, gelangt man auf Grund folgender Daten:

1. Der Scheitelpunkt G des Maximums liegt bei 66—67 Atomprozent Al.
2. Die Menge der bei der Temperatur von Ff sich bildenden Verbindung CeAl , wird zufolge der Extrapolation der Haltezeiten in der Nähe derselben Konzentration von 66—67 Atomprozent Al gleich Null.
3. Die Menge der Verbindung CeAl_4 , die sich aus Al-reicheren Schmelzen bei der Temperatur von gH sekundär ausscheidet, wird bei 67 Atomprozent Al ebenfalls gleich Null.

Die Zeitdauer der polymorphen Umwandlung der Verbindung CeAl_4 bei 1005° war zu klein, um durch Extrapolation die Konzentration, bei der sie gleich Null wird, ermitteln zu können.

Mikroskopisch bestätigt sich die Formel CeAl_2 darin, daß die Menge der aus Al-ärmeren und Al-reicheren Legierungen sekundär ausgeschiedenen Verbindungen CeAl , bzw. CeAl_4 mit der Annäherung an die Konzentration der Verbindung CeAl_2 abnimmt, während die Menge der fraglichen Kristalle CeAl_2 entsprechend wächst. Für die Al-ärmeren Legierungen wird dies durch die Photogramme 14—16 veranschaulicht. Man sieht aus Fig. 16, daß ein Regulus mit 64.87 Atomprozent Al, welcher dem theoretischen Al-Gehalt der Verbindung CeAl_2 von 66.6 Atomprozent Al nahe kommt, ein nahezu reines Konglomerat aus Kristallen CeAl_2 mit nur sehr wenig sekun-

dären Beimengungen darstellt. Ebenso läßt sich im Gebiet der Al-reicheren Legierungen mit 66.6—80 Atomprozent Al leicht feststellen, daß in der Richtung auf die Konzentration der Verbindung CeAl_2 die Menge der sekundär ausgeschiedenen Verbindung CeAl_4 abnimmt und die der primär ausgeschiedenen Verbindung CeAl_2 entsprechend wächst.

Die angeführten Tatsachen bestätigen übereinstimmend die Formel CeAl_2 .

Die Zusammensetzung der Al-reichsten Verbindung CeAl_4 läßt sich folgendermaßen leicht feststellen:

1. Die Kurvenäste GH und HJ , von denen der erste die primäre Ausscheidung von Kristallen CeAl_2 , der zweite die von Kristallen CeAl_4 angibt, schneiden sich unter Bildung des deutlichen Knickpunktes H bei 80 Atomprozent Al.

2. Die Menge der Verbindung CeAl_4 , welche sich bei GH im Gleichgewicht mit ihrer Schmelze und Kristallen CeAl_2 befindet, erreicht ihr Maximum gleichfalls bei 80 Atomprozent Al, wie die Zunahme der Kristallisationsdauer zeigt.

3. Die kleinen thermischen Effekte der Umwandlung von $\beta\text{-CeAl}_4$ in $\alpha\text{-CeAl}_4$ sind in der Nähe von 80 Atomprozent Al am deutlichsten.

4. Die Menge des bei der Temperatur von ik sich ausscheidenden Eutektikums K wird zufolge der Extrapolation der Haltezeiten bei 80% gleich Null.

Dementsprechend findet man auf mikroskopischem Wege, daß die Reguli mit 79.68 und 80.99 Atomprozent Al praktisch aus der reinen Verbindung CeAl_4 bestehen. Im ersten Fall sind noch Spuren der Verbindung CeAl_2 , im zweiten (vgl. Fig. 17) finden sich noch minimale Relikte des Eutektikums K , wodurch stellenweise die Konturen einzelner Kristalle CeAl_4 in der übrigens zusammenhängenden Masse der Verbindung sichtbar werden. In Fig. 18, wo das Aussehen der Struktur bei 90 Atomprozent Al wiedergegeben ist, erscheinen die Kristalle CeAl_4 als große (makroskopische) weiße Balken, in deren Lagerung eine gegenseitige Orientierung deutlich zu bemerken ist. Das die Zwischenräume ausfüllende dunkler geätzte Strukturelement ist das sekundär ausgeschiedene Eutektikum K . Dasselbe besteht, wie es nach dem Diagramm auch der Fall sein muß, aus einer überwiegenden Masse von Aluminium, in welcher Lamellen von CeAl_4 in geringer Menge zerstreut sind. Der eutektische Punkt K muß, da ein Regulus mit 98.05 Atomprozent Al nur

sehr wenig primär ausgeschiedenes Aluminium enthält, in der Nähe dieser Konzentration, bei etwa 97 Atomprozent Al liegen.

Wie oben bereits erwähnt, hat die thermische Untersuchung ergeben, daß die Verbindung CeAl_4 polymorph ist. Die Umwandlung der bei höherer Temperatur stabilen β -Form der Verbindung in die bei tieferer Temperatur stabile α -Form, welche bei 1005° stattfindet, muß mit einer erheblichen Änderung des Volumens verbunden sein, denn man hört, wenn beim Abkühlen der betreffenden Reguli die Umwandlungstemperatur erreicht ist, ein brodelndes Geräusch, welches von dem gewaltsamen Herauspressen eines Teiles der Schmelze aus dem äußerlich erstarrten Regulus herrührt, und findet nach dem Erkalten den Regulus der Wand des Schmelzrohres nur lose anliegend und auf seiner Oberfläche die herausgequollene Masse als große Perle. Hiernach ist die Volumenänderung bei der Umwandlung von $\beta\text{-CeAl}_4$ in $\alpha\text{-CeAl}_4$ offenbar eine Kontraktion und die bei Zimmertemperatur stabile α -Form der Verbindung ist die dichtere der beiden Formen. Auf den Bruchflächen der Reguli stellten sich die Kristalle $\alpha\text{-CeAl}_4$ als glänzende parallel übereinander gelagerte Blättchen dar. Dieselben sind schon früher von MUTHMANN und BECK¹ durch Behandlung einer Al-reicheren Legierung mit Laugen isoliert und ihre Zusammensetzung, welche sie als Verbindung von der Formel CeAl_4 kennzeichnet, durch Analyse bestimmt worden. L. STIBING² untersuchte ihre Kristallform und beschreibt sie als „lange, dünne, starkgestreifte Prismen ohne ausgebildete Endflächen.“

Über das chemische Verhalten der Cer-Aluminiumverbindungen ist zu bemerken, daß sie, im Gegensatz zu den Cer-Blei- und Cer-Zinnverbindungen, welche durch Wasser unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt werden und an der Luft in Oxydpulver zerfallen, gegen diese beiden Agenzien vollkommen beständig sind. Nur die Legierungen mit 0—25 Atomprozent Al bedecken sich infolge ihres Gehaltes an chemisch nicht gebundenem Cer, wie zu erwarten, im Laufe von Wochen allmählich mit gelbem Oxydpulver und werden von Wasser sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Gegen Einwirkung von Säuren sind die Cer-Aluminiumverbindungen mit Ausnahme der Cer-reichsten Verbindung Ce_3Al , nicht allein beständiger als die Cer-Blei- und Cer-Zinnverbindungen, sondern auch

¹ *Lieb. Ann.* 331, 46—57.

² *Z. f. Kristallogr.* 39, 385.

etwas beständiger als die reinen Metalle Cer und Aluminium. Besonders ausgesprochen ist dies bei der hochschmelzenden Verbindung CeAl_2 , welche selbst von konzentrierter HCl , HNO_3 und H_2SO_4 nicht merklich angegriffen wird. Diese Eigenschaft ist deswegen besonders bemerkenswert, weil es sich im allgemeinen als Regel gezeigt hat, daß die Verbindungen zweier Metalle reaktionsfähiger sind als die Metalle selbst. Erhitzt man aber Körnchen der Verbindungen in der Bunsenflamme, so verbrennen sie heftig und mit glänzendem Licht. Am lebhaftesten war die Verbrennung etwa zwischen 60 und 70 Atomprozent Al; also hauptsächlich in dem Konzentrationsbereich der Verbindung CeAl_2 .

Entsprechend ihrer größeren Beständigkeit bei Zimmertemperatur sind die Cer-Aluminiumverbindungen auch weniger pyrophor als die Legierungen mit Zinn und Blei. Es scheint, daß nur der Cer-reichsten Verbindung die Eigenschaft zukommt, bei kräftigem Ritzen zahlreiche Funken zu geben, welche einen Strom von Leuchtgas zu entzünden vermögen.

Die Härte der Legierungen weicht bei hohem Cer- und Aluminiumgehalt nicht wesentlich von der der reinen Metalle Cer und Aluminium ab, zwischen 35 und 80 Atomprozent Al wächst aber die Härte ganz bedeutend an. Das Härtemaximum liegt bei der am höchsten schmelzenden Verbindung CeAl_2 und ist hier etwa gleich dem sechsten Grade der Mossschen Härteskala. Mit dieser großen Härte verbindet sich zugleich eine außerordentliche Sprödigkeit.

Zwischen 50 und 66.6 Atomprozent Al zeigten die Reguli die Eigentümlichkeit, nach Tagen, bzw. Wochen in Stücke auseinanderzufallen, was deutlicher zu bemerken war, wenn die Reguli in Kohlerohren, und weniger deutlich, wenn sie in Porzellanrohren geschmolzen worden waren. Reguli mit 66.6—80 Atomprozent Al, welche die sekundär ausgeschiedene Verbindung CeAl_4 enthalten, zerrieselten sogar innerhalb weniger Stunden vollständig zu Haufen metallischer Körnchen. War die Verbindung CeAl_4 jedoch statt im Kohlerohr, im Porzellanrohr hergestellt, so blieb das Kristallkonglomerat ganz unverändert. Um festzustellen, ob die Ursache des Zerrieselns der Reguli zwischen 66.6 und 80 Atomprozent Al etwa in einer zweiten, bei Zimmertemperatur unter Volumenvergrößerung stattfindenden polymorphen Umwandlung der Verbindung CeAl_4 zu suchen sei, wurde das spezifische Gewicht des Regulus sofort nach seiner Herstellung und dann wiederholt in Zeit-

intervallen von je 24 Stunden, zuletzt nach 8 Tagen bestimmt. Eine Volumenänderung war aber nicht nachweisbar, denn das spezifische Gewicht wurde unverändert zu 4.20 für $t = 20^\circ$ gefunden. Das Zerrieseln der Reguli zwischen 66.6 und 80 Atomprozent Al muß daher wohl auf Zersetzung von etwas beigemengtem Karbid zurückgeführt werden. Möglicherweise gilt dies auch von den Reguli mit 50—66.6 Atomprozent Al. Da dieselben außerordentlich spröde sind, so entstehen sehr leicht, schon bei etwas gewaltsamem Entfernen der Reguli aus dem Schmelzrohr, feine Sprünge, wodurch die Luft Zutritt zu kleinen Karbideinschlüssen erhält, welche dann unter Oxydbildung zersetzt werden und die Bruchflächen auseinander-treiben.

An den Verbindungen des Cers mit Aluminium ist ebenso wie an seinen Verbindungen mit Zinn und Blei auffallend, daß einige von ihnen, nämlich CeAl_2 und CeAl_4 im Vergleich zu den reinen Metallen Cer und Aluminium ganz ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte besitzen. In ähnlichen, ziemlich selten vorkommenden Fällen, wie bei den Systemen H—O , Na—Hg , Mg—Sb liegen die Schmelzpunkte der betreffenden Verbindungen doch immer nur um 200 bis 400° höher als die der niedrigst schmelzenden Komponente. Im Falle der Verbindung CeAl_2 aber beträgt die Temperaturdifferenz zwischen ihrem Schmelzpunkte und den Schmelzpunkten von Cer und Aluminium 600 bzw. 800° .

Betreffs der Formeln der Cer-Aluminiumverbindungen ist noch zu bemerken, daß nur eine von ihnen, nämlich die Verbindung CeAl der aus den Salzen und Oxyden bekannten 3-Wertigkeit, aber keine der 4-Wertigkeit des Cers genügt, während sich unter den Cer-Zinnverbindungen sowohl ein Vertreter der 3- als auch der 4-Wertigkeit des Cers findet. Das Atomverhältnis von Cer zu Aluminium in den Formeln der beiden Zinnverbindungen Ce_2Sn und CeSn_2 wiederholt sich in den zwei analogen Aluminiumverbindungen Ce_2Al und CeAl_2 , dagegen ist ein Analogon zu der dritten Zinnverbindung, Ce_2Sn_3 , in der Reihe der Cer-Aluminiumverbindungen nicht vorhanden.

Aus meinem kürzlich mitgeteilten Versuche über Legierungen des Cers mit Zinn und Blei hatte sich ergeben, daß Cer mit diesen beiden, der vierten Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elementen, wenig verwandt ist, da es mit ihnen Verbindungen eingeht, und es war daher auf die Bedenklichkeit hingewiesen worden, das Cer, wie man es zu tun pflegt, zur vierten Gruppe des periodi-

sehen Systems zu rechnen. Wie die vorstehende Untersuchung nun ergeben hat, bildet das Cer auch mit dem der dritten natürlichen Gruppe des periodischen Systems angehörigen Aluminium unter starker Wärmetönung eine ganze Reihe chemischer Verbindungen, ist also offenbar auch kein dem Aluminium nahestehendes Element. Da ferner nach MUTHMANN und BECK¹ Lanthan und Aluminium ebenfalls eine der Verbindung CeAl_4 analoge Verbindung LaAl_4 bilden, und aus andern von H. BILTZ besonders betonten Gründen die seltenen Erden eine natürliche Familie darstellen, so ist es nicht wahrscheinlich, daß diese natürliche Gruppe von Elementen im periodischen System untergebracht werden kann.

¹ l. c.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen. LXXVIII.

Über Gold-Silberlegierungen.

Von

U. RAYDT.

Mit 4 Figuren im Text.

Über Gold-Silberlegierungen lagen eine ältere Untersuchung von EHRHARD und SCHERTEL¹ und eine neuere von KIRKE ROSE und R. AUSTEN² vor, die darauf hinweisen, daß es sich um eine ununterbrochene Mischbarkeit im kristallisierten Zustande handelt. Nach der letzten Arbeit soll der Schmelzpunkt des Au durch Zusatz von Ag bis zu 35.4% kaum erniedrigt werden — von 1064° bis 1061° — und dann von da ab bis zum Schmelzpunkt reinen Silbers gleichmäßig fallen. Schließlich finden sich einige Angaben über die Änderung des Schmelzpunktes vom Silber durch Zusatz kleiner Goldmengen bei HEYCOCK und NEVILLE.³

Mikroskopische Untersuchungen haben nur ROSE und AUSTEN ausgeführt. Sie machen die merkwürdige Mitteilung, daß das Strukturbild große Kristallite zeige, die wieder aus kleineren Kristalliten aufgebaut seien.

Ganz neuerdings ist dann noch eine Arbeit von JÄNECKE⁴ erschienen, der sich bei der Untersuchung des ternären Systems Cu—Ag—Au auch mit dem binären Ag—Au befaßt hat. Die Arbeit wurde mir erst nach Vollendung der kurzen vorliegenden Untersuchung bekannt. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse dürfte aber doch wohl noch von Interesse sein. Sowohl weil durch die Übereinstimmung der von JÄNECKE und mir erhaltenen Zahlen endgültig festgestellt wird, daß es sich bei dem von K. ROSE und R. AUSTEN gefundenen Verlauf der Schmelzkurve um einen Irrtum handeln muß, als auch weil eine mikroskopische Untersuchung, von der JÄNECKE

¹ Jahrbuch Berg- u. Hüttenwesen, Sachsen 1879.

² Chem. News 1903, 1.

³ Phil. Trans. A. 1897, 69.

⁴ Metallurgie 1911, 599.

bei Ag—Au nichts berichtet, in Hinsicht auf die von K. ROSE und R. AUSTEN in dieser Beziehung gemachten erwähnten Angaben ein Interesse haben dürfte.

Der Beginn der Kristallisation macht sich auf den Abkühlungskurven durch einen scharf ausgebildeten Knick bemerkbar. Um auch den Punkt des Endes der Kristallisation deutlich zu erhalten, muß man für langsame Abkühlung Sorge tragen. Es wurde aus dem Grunde bei Aufnahme der Abkühlungskurven der Heizstrom des elektrischen Ofens nach eingetretener Schmelzung der beiden Komponenten nicht völlig ausgeschaltet, sondern nur auf einen bestimmten Betrag verkleinert. Diese Stromstärke war so bemessen, daß sie den Ofen auf ca. 800° zu halten vermochte.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Alle Temperaturen sind auf die

Tabelle 1.

Gehalt an Au in Gew.-%	Beginn der Kristallisation 0°	Ende der Kristallisation 0°	Intervall	Beginn der Kristallisation in 0° nach JÄNECKE	Ende der Kristallisation in 0° nach JÄNECKE	Intervall nach JÄNECKE
0	961.5°	—	—	961.5°	—	—
20	985°	976°	9°	983°	974°	9°
40	1003°	993°	10°	1002°	991°	11°
60	1028°	1018°	10°	1024°	1112°	12°
80	1046°	1038°	8°	1046°	1036°	10°
100	1064°	—	—	1064°	—	—

Skala des Luftthermometers reduziert. Als Fixpunkte wurden die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten benutzt, die nach HOLBON und DAY¹ zu 1064° für Gold und 961.5° für Silber angenommen waren.

In der Tabelle 1 finden sich außerdem die von JÄNECKE erhaltenen Werte für Beginn und Ende der Kristallisation und die Kristallisationsintervalle, so wie sie sich für die von mir untersuchten Konzentrationen aus den

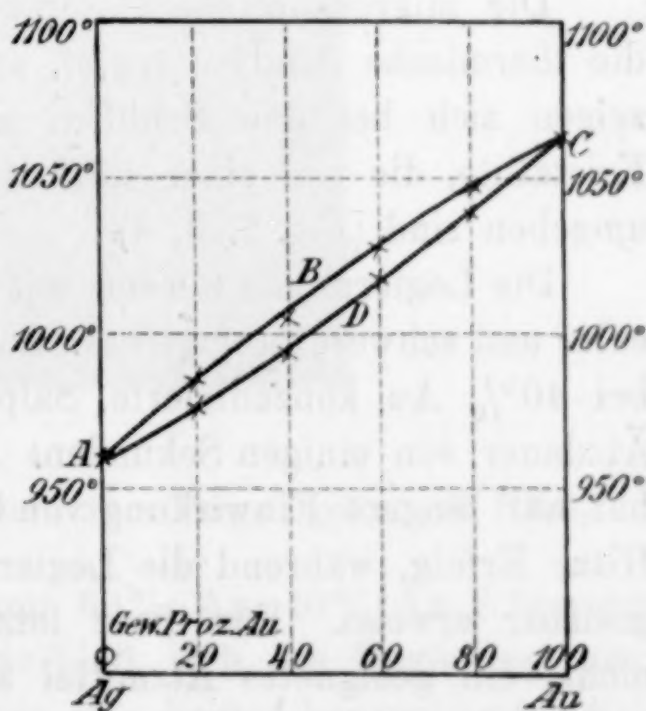


Fig. 1.

¹ DRUDE, *Ann. d. Phys.* 2 (1900), 545.

Angaben von JÄNECKE berechnen. Die so erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den von mir bestimmten Temperaturen überein.

Gold und Silber bilden also eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. ABC ist die Kurve des Beginns, ADC die des Endes des Kristallisation. ABC verbindet in gleichmäßigem Zuge die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten, zeigt also nicht den zunächst horizontalen und dann steil abfallenden Verlauf, den K. ROSE und R. AUSTEN¹ gefunden haben.

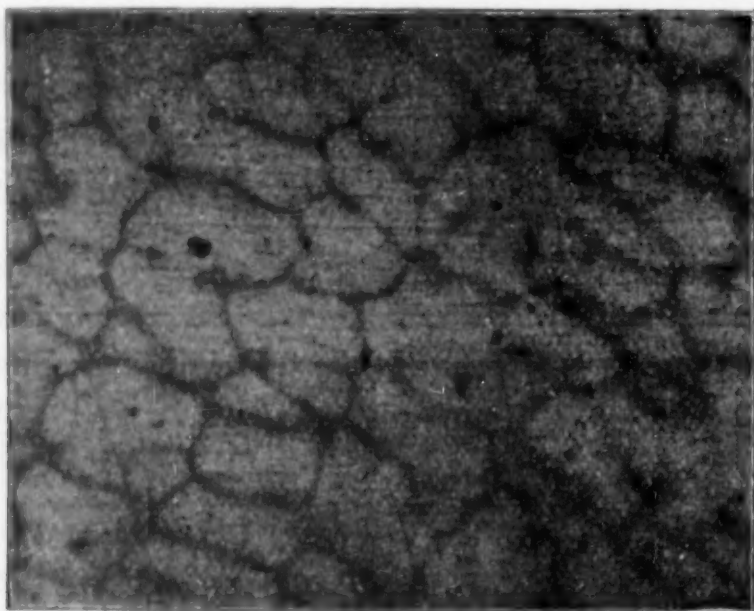


Fig. 2.

80 % Ag, 20 % Au langsam abgekühlt, 32 × Vergr.; geätzt mit HNO_3 .

Die mikroskopische Untersuchung schließt sich dem Bild, das die thermische Analyse ergibt, an. Ätzt man mit Salpetersäure, so zeigen sich bei den Schliffen mit 20, 40, 60% Au gerundete Kristallite, die von einer stärker geätzten, also silberreicheren Zone umgeben sind (Fig. 2, 3, 4).

Die Legierungen werden mit steigendem Goldgehalt naturgemäß edler und schwerer angreifbar. So genügt bei 20% Au verdünnte und bei 40% Au konzentrierte Salpetersäure in der Kälte bei einer Ätzdauer von einigen Sekunden. Bei einer Legierung von 60% Au hat nur längere Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure in der Hitze Erfolg, während die Legierung mit 80% Au sich hier unangreifbar erweist. Für diese letzte Legierung gelang es mir auch nicht, ein geeignetes Ätzmittel zu finden. Elektrolytisches Ätzen, heiße Schwefelsäure, Königswasser, Schwefelwasserstoff und Cyankali

¹ l. c.

griffen wohl mehr oder weniger heftig an, ließen aber das Struktur-
bild nicht erkennen.

Die Mischkristalle waren entsprechend der kleinen Abkühlungs-
geschwindigkeit und des geringen Kristallisationsintervalles recht



Fig. 3.

60 % Ag, 40 % Au langsam abgekühlt, 32 \times Vergr.; geätzt mit HNO_3 .

homogen. Mit steigendem Goldgehalt verbreitert sich jedoch die
umgebende dunklere Zone, zugleich werden wohl infolge der
längeren Einwirkungsdauer kräftigere Ätzmittel die Kontraste

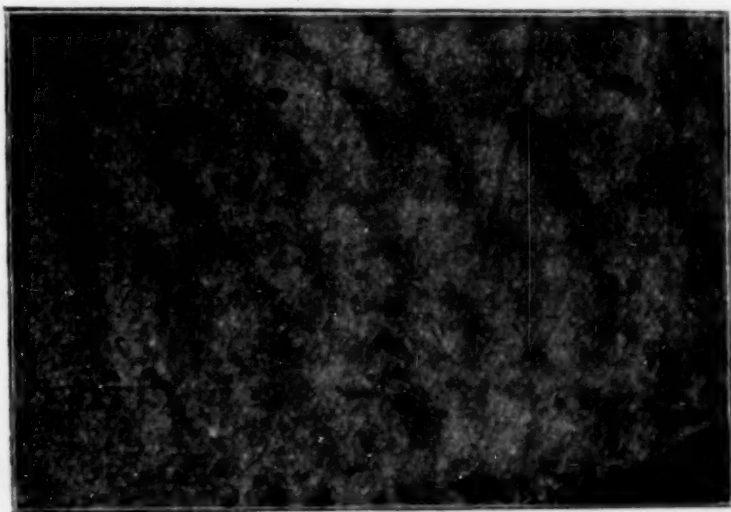


Fig. 4.

40 % Ag, 60 % Au langsam abgekühlt, 32 \times Vergr.; geätzt mit HNO_3 .

schwächer. Wurde der Regulus mit 60 % Ag, 40 % Au 2 Stunden
lang auf ca. 950° gehalten, so verhielt sich die Legierung jetzt
ähnlich der mit 80 % Au, d. h. sie war heißer konzentrierter Sal-
petersäure gegenüber nahezu unangreifbar und gab weder mit
diesem, noch mit den anderen oben angeführten Ätzmitteln ein

Strukturbild. Ein Verhalten, das darauf hinweist, daß die Mischkristalle homogen oder wenigstens nahezu homogen geworden sein müssen.

Auf die Legierung mit 20% Au hatte dagegen ein zweistündiges Erhitzen auf etwa 950° keinen bemerkbaren Einfluß, auch nicht bei einer abgeschreckten Legierung dieser Zusammensetzung. Hier trat nur infolge von Rekristallisation eine Vergrößerung der Kristallite auf das 3—4fache ein.

Die Angabe von K. ROSE und R. AUSTEN, daß die größeren Mischkristalle wieder aus kleineren Kristalliten aufgebaut seien, habe ich bei keiner der untersuchten Legierungen bestätigen können. Ich verweise in dieser Beziehung nochmals auf die beigefügten Lichtbilder der Schiffe mit 20, 40, 60% Gold.

Ich spreche Herrn Geheimrat TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seinen wertvollen Rat und Beistand meinen besten Dank aus.

Göttingen, Institut für phys. Chemie der Universität, Februar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1912



Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker.

Über die hypothetische Verbindung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Von

G. A. RANKIN; nebst optischen Untersuchungen von F. E. WRIGHT.¹

In einer neueren Untersuchung „Über die Konstitution der Portlandzementklinker“ von E. JÄNECKE,² wurde der Versuch gemacht zu zeigen, daß die binäre Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ³ in Wahrheit eine ternäre Verbindung der Zusammensetzung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sei.

Herr JÄNECKE zitiert aus unserer früheren Mitteilung⁴ die Angabe, daß wir niemals die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ im binären System erhalten hätten. In einer späteren Mitteilung in dieser Zeitschrift⁵ zeigten wir entscheidend, daß $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ auch im binären System vorkommt, und es wurde weiterhin erklärt, aus welchem Grunde wir diesen Stoff bei unseren früheren Untersuchungen nicht erhielten, wo wir vollkommen von den Präparaten, die durch Schmelzung erhalten waren, abhingen. Die Angabe in JÄNECKES Arbeit, daß wir „in dem reinen binären System niemals eine Andeutung dieser Bestandteile gefunden haben“, ist demnach nicht mehr zutreffend. In derselben Arbeit⁶ (S. 36) zeigten wir auch, daß im ternären System Kalk—Tonerde—Kieselsäure, diese Phase in zunehmender Menge auftritt, je mehr sich die Zusammensetzung der Schmelze $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nähert (siehe Fig. 8 daselbst).⁷

Das Produkt $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Bei derselben Reihe von Versuchen erwies sich das ternäre Produkt $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, das JÄNECKE als eine chemische Verbindung betrachtet, lediglich als ein intermediäres Gemisch in der

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Z. anorg. Chem. 73 (1911), 200.

³ SHEPHERD u. RANKIN, Z. anorg. Chem. 71 (1911), 19.

⁴ Amer. Journ. Sci. (Sill.) [4] 22 (1906), 265.

⁵ Z. anorg. Chem. 71 (1911), 24.

⁶ l. c.

⁷ l. c.

Nähe der Grenzkurve, das nicht eine Verbindung sein konnte, wenn nicht alle Beobachtungen in diesem Teil des Diagrammes falsch interpretiert wären. Um den positiven Beweis zu bringen, daß diese Mischung nicht eine echte Verbindung ist, haben wir seitdem eine Probe der Zusammensetzung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sorgfältig aus Oxyden bekannter Reinheit hergestellt. Das Gemisch wurde abwechselnd geschmolzen, und mehrfach zerrieben, um vollkommene Verbindung und Homogenität zu sichern, worauf Erhitzungs- und Abkühlungskurven in der Gegend von $1200\text{--}1600^\circ$ aufgenommen wurden. Es zeigen sich zwei ausgesprochene Wärmetönungen auf den Erhitzungskurven, die eine bei 1404° , die andere bei 1454° . Auf der Abkühlungskurve zeigte sich eine einzige Wärmetönung bei etwas wechselnder Temperatur in der Nähe von 1370° .

Diese Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Schmelzkurven.

Quintupelpunkt 16. ²		Grenzkurve 18—16. ²	
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{L, V.}$		$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{L, V.}$	
Temp.		Temp.	
1399°		1452°	
1407		1454	
1408		1456	
1397		1454	
1408		1455	
Mittel: 1404°		Mittel: 1454°	

Abkühlungskurve.

Temp. 1370° (angenähert).

Um mit Sicherheit die Ursache dieser beiden Wärmetönungen festzustellen, wurde eine Reihe von Abschreckungsversuchen ausgeführt. Beschickungen der Zusammensetzung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ im Gewicht von $0.1\text{--}0.2\text{ g}$ wurden eine Zeitlang oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen bei bestimmten Temperaturen gehalten, und dann plötzlich in Quecksilber abgeschreckt.³ Sodann wurde jede Probe einer sorgfältigen mikroskopischen Prüfung unterworfen. Die optischen Messungen erfolgten an gepulvertem Material, das in Flüssigkeiten geeigneter Brechung eingelagert war. Die Präparate waren sehr feinkörnig und nicht alle optischen Eigenschaften der

¹ Z. anorg. Chem. 68 (1910), 374.² Z. anorg. Chem. 71, Fig. 5, (1911).³ Wegen des Verfahrens siehe Z. anorg. Chem. 68 (1910), 387.

vorhandenen verschiedenen Phasen konnten zufriedenstellend bestimmt werden. Aber man erhielt hinreichende Beweise, um Orthosilikat und Tricalciumsilikat sicher zu identifizieren, und die Gegenwart vom Tricalciumaluminat wahrscheinlich zu machen. Die Unsicherheit in diesem letzteren Falle wird bedingt durch die Ähnlichkeit zwischen sehr kleinen Schnitten von Tricalciumsilikat, normal zur Achse, und Schnitten des Tricalciumaluminats, die es schwierig macht, zwischen diesen beiden Stoffen in mikrokristallinen Präparaten zu unterscheiden. Die Ergebnisse der mikroskopischen Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den Daten in Tabelle 1 und 2 ist die Natur des Gemisches $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ klar ersichtlich.

Tabelle 2.

Temp.	Zeit	Vorhandene Phasen:
1391°	1 Std.	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
1432	2 „	Glas, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
1475	4 „	Glas, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Das Mikroskop zeigt, daß das Produkt $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ nach dem Abschrecken von 1291° nicht eine Verbindung, sondern ein Gemisch von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und wahrscheinlich $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ist; beim Abschrecken von 1432° zeigt es $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und Glas; von 1475° abgeschreckt tritt $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und Glas auf.

Zwischen der Temperatur der ersten Abschreckung, 1391° und der zweiten bei 1432° ist das Tricalciumaluminat verschwunden. Hieraus kann man einfach ableiten, daß der Quintupelpunkt für $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, L, V. zwischen 1391° und 1432° liegt. Die genaue Temperatur für diesen Quintupelpunkt wurde bestimmt durch die Erhitzungskurven von Tabelle 1 zu 1404°.

Die Prüfung der von 1475° abgeschreckten Beschickung zeigt eine einzige Kristallphase, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, suspendiert in einer Flüssigkeit (Glas). Zwischen den Temperaturen 1432° und 1475° liegt die Temperatur, bei der die Kristallisationskurve die Grenzkurve verläßt (d. h. das Orthosilikat geht in Lösung) und in das Feld eintritt, das begrenzt ist durch die Quintupelpunkte 18-17-16, wo $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ die primäre Phase ist (siehe Fig. 5).¹

Abkühlungskurven für die Mischung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ gaben eine einzige Wärmetönung, die infolge einer Unterkühlung weit unterhalb der Temperatur des Quintupelpunktes lag, wie zu erwarten war. Man beobachtet sehr häufig, daß fast alle Silikate sich vor

¹ Z. anorg. Chem. 71 (1911), 32.

der Kristallisation beträchtlich unterkühlen, so daß es nicht überraschend ist, wenn Herr JÄNECKE nur eine Wärmetönung bei seinen Versuchen erhielt, die sich nur auf Abkühlungskurven beschränkten. Da diese Wärmetönung völlig von zufälligen Bedingungen abhängt, so kann sie auf fast jede Temperatur fallen, und besitzt demnach keine Beweiskraft über die Natur des untersuchten Gemisches.

In den aus diesem Laboratorium hervorgegangenen Untersuchungen ist besonders die Wichtigkeit der Bestimmung von Erhitzungskurven (mit verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten) betont worden, sowie die Prüfung der so erhaltenen Resultate durch geeignete Abschreckungsversuche und mikroskopische Prüfungen.

Ein einfacher und offener Beweis über die komplizierte Natur des Gemisches $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde folgendermaßen erbracht: Wir haben gezeigt (Tabelle 1), daß die Wärmetönung, die dem Quintupelpunkt entspricht, bei 1404° eintritt. Ein kleiner Zylinder des zusammengepreßten Pulvers der Mischung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde eine halbe Stunde auf 1430° , 25° über die Temperatur des Quintupelpunktes und 50° über den Schmelzpunkt der hypothetischen Verbindung von JÄNECKE erhitzt. Beim Entfernen dieses Zylinders aus dem Ofen fand sich, daß er nur wenig zusammengesintert und nicht geschmolzen war. Er schmilzt auch nicht vollkommen nieder, wenn man ihn auf 1600° erhitzt, wenngleich die flüssige Phase dieser Zusammensetzung nicht, besonders zähe ist. Dies entspricht ganz den Erwartungen, da die Abschreckungsversuche sowie die Wärmekurven beide beweisen, daß noch viel feste Phase bei dieser Temperatur vorhanden ist.

Es ist bemerkenswert, daß die Brechungsindizes dieser drei Verbindungen nahezu identisch sind, und betrachtet man ein Gemisch dieser Verbindungen in gefaßten Dünnschnitten, so kann es homogen erscheinen. Die Prüfung der Laboratoriumspräparate in Dünnschliffen allein dürfte demnach vollkommen unzulänglich sein, um festzustellen, ob das Präparat homogen ist oder nicht. Auch dieser Punkt ist hinreichend in zahlreichen Mitteilungen aus diesem Laboratorium betont worden. Wegen der ins Einzelne gehenden Beschreibung des optischen Charakters von Tricalciumsilikat, Tricalciumaluminat und Tricalciumorthosilikat siehe Z. anorg. Chem. **71**, 46, 1911.

Die anderen Vorschläge und kritischen Bemerkungen in Herrn JÄNECKES Arbeit scheinen eine weitere Besprechung nicht zu erfordern.

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß die hypothetische Verbindung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ von JÄNECKE nicht existiert, sondern in der Tat ein Gemisch von drei Verbindungen ist, in Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen. Bei gewöhnlichen Temperaturen (unter 1404°) ist es ein Gemisch von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Weder das Gemisch $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ noch irgendein in der Nähe liegendes Gemisch zeigt eine Phase, die von den erwähnten, in unserer Arbeit über das ternäre System Kalk—Tonerde—Kieselsäure beschriebenen abweicht.

*Washington, D.C., Geophysical Laboratory, Carnegie Inst. of Washington;
19. Februar 1912.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1912.

Über das Verhalten des Spodumens beim Erhitzen.

Von

ALBERT BRUN.

Zur Arbeit der Herren K. ENDELL und R. RIEKE¹ möchte ich bemerken, daß ich schon vor geraumer Zeit² zwischen einer Temperatur der Verflüssigung verschiedener Silikate und einer Temperatur der Zerstörung ihrer kristallinen Struktur (*destruction du réseau*) unterschieden habe. Speziell für den Spodumen habe ich angegeben, daß er sich bei 1010° in eigentümlicher Weise verändert. Er ist unter Volumenzunahme stark ausgedehnt, hat seine Kristallform behalten, zerfällt aber bei leichtem Stoß in sehr feinen Staub. Die Temperatur von 1010° habe ich nicht, wie die beiden Herren irrtümlich angeben, als den Schmelzpunkt des Spodumens bezeichnet.

¹ *Z. anorg. Chem.* 74 (1912), 33.

² *Archives des Sciences phys. et naturelles* [4] 13 (1902), 352.

Genf, 27. Februar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Die hydrographisch-chemischen Methoden.¹

Von

ERNST RUPPIN.

Mit 9 Figuren im Text.

Probenahme und Temperaturbestimmung.

Das Schöpfen der Wasserproben kann mit beinahe jedem der bekannten neueren Wasserschöpfer mit gleicher Zuverlässigkeit geschehen. Ein Hauptfordernis an den Apparat ist, daß der Wasserdurchfluß durch ihn frei und ungehindert erfolgen kann, damit nicht Wasser aus höheren Schichten in die Tiefe mitgenommen wird. Für den Gebrauch an Bord des „Poseidon“ habe ich mir einige Änderungen am KRÜMMELschen Wasserschöpfer anbringen lassen, die sich als sehr praktisch bewährt haben. Zunächst habe ich die Aufhängung des PETTERSSONschen Wasserschöpfers benutzt.² Die Federn der Aufhängung des KRÜMMEL-Schöpfers waren, um ein Rosten zu verhindern, aus Messing angefertigt und verloren dann ihre Elastizität, so daß sie ihre Form dauernd veränderten; daher erfolgte das Schließen des Schöpfers nicht mehr sicher. Die Aufhängung und Auslösevorrichtung nach PETTERSSON hat nie versagt. Will man mehrere Apparate übereinander am selben Draht benutzen, so muß man die Propellerauslösung wählen. In der unteren Platte des Wasserschöpfers ist kein Hahn, sondern ein einfacher Schlauchansatz mit Gummischlauch und Quetschhahn angebracht. Man achte darauf, daß der letztere aus einem Stück Messingdraht gebogen ist, ohne Lötstellen, da diese im Meerwasser nicht halten. Der obere Luftzuführungshahn ist mit einem Gewinde vom möglichst großem Durchmesser in die obere Platte eingeschraubt, damit man ihn herausschrauben und durch das Loch eine Schere nach PETTERSSON mit der evakuierten Glasröhre zur Entnahme der Probe für Gasanalysen einführen kann. Man kann übrigens auch die

¹ Abhandlung 2 aus *Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*. Neue Folge, 14. Bd., Abteilung Kiel.

² Auch BRENNER (1) im Planetwerk hat sich von dieser Anordnung viele Vorteile versprochen.

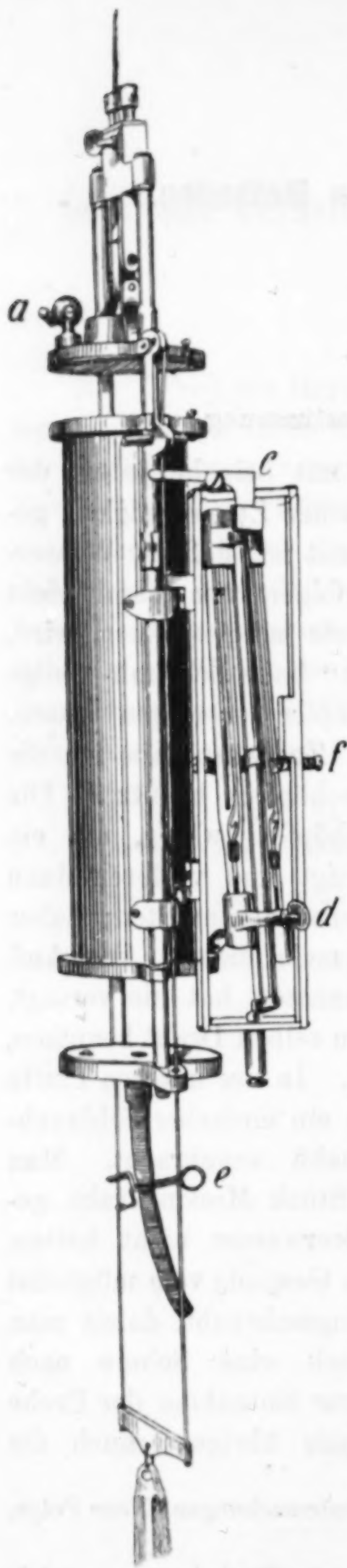


Fig. 1.

Fig. 1. Wasserschöpfer
geöffnet.

a Hahn zum Heraus-
schrauben. In das Loch
wird die PETTERSSONSche
Schere mit Glasröhre ein-
geführt.

c Hebel, der den Umkipprahmen aufrecht hält, läßt ihn los beim Zusammenklappen des Schöpfers.

d Hülsen mit Schrauben, um verschieden lange Thermometer benutzen zu können.

e Quetschhahn.

f Feder an der Achse, bewirkt das Umkippen.

Fig. 2. Wasserschöpfer
geschlossen.

b Haken, an dem der Ober-
teil des Wasserschöpfers
in offenem Zustande hängt.

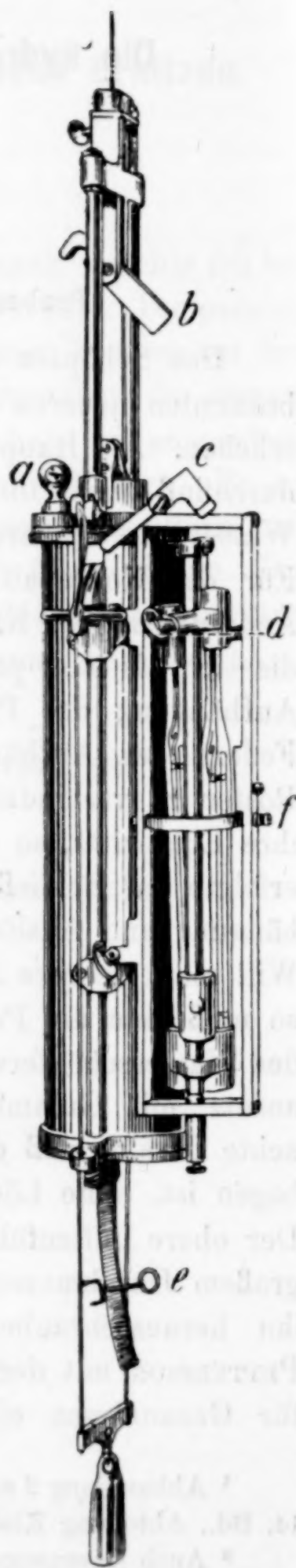


Fig. 2.

evakuierte Röhre in den Gummischlauch einführen und die Spitze darin abbrechen, man muß nur dafür sorgen, daß alle Luft im Schlauch zuvor durch Wasser verdrängt wird.

Die Isolierung der Wasserprobe gegen Temperaturänderung, wie sie im Original-PETTERSSON-Apparat stattfindet, halte ich für überflüssig. Die Temperaturbestimmung geschieht heute mittels Umkippthermometer mit großer Genauigkeit. Von einigen Seiten sind Bedenken geäußert worden, ob bei der möglichen Temperaturerhöhung nicht ein Gasverlust eintreten könnte. Ich glaube, ein solcher ist nicht zu befürchten. Ich habe folgenden Versuch angestellt. Im Skagerrak habe ich aus 450 m Tiefe den Wasserschöpfer möglichst schnell aufgeholt und Proben für Stickstoffbestimmungen entnommen. Dann habe ich wieder Wasser aus 450 m geschöpft, den Apparat bis 5 m aufgeholt, ihn dort 20 Minuten hängen lassen, ihn dann an Bord genommen und wieder Proben genommen. Die Analyse gab für beide Male gleiche Werte. Allerdings waren die Temperaturdifferenzen nicht sehr groß; die Bodentemperatur war $5\frac{1}{2}^{\circ}$, die Oberflächentemperatur 18° , während man in den Tropen bis zu $2\frac{1}{2}$ mal so große Differenzen haben kann. Die Überlegung zeigt aber, daß man auch dort keinen Gasverlust fürchten braucht. Zahlreiche Analysen der verschiedensten Expeditionen haben gezeigt, daß die Gase überall nur in Beträgen gelöst sind, die ungefähr der Löslichkeit bei einer Atmosphäre Druck entsprechen. Durch die Temperaturerhöhung um maximal 30° wird die Löslichkeit noch nicht auf die Hälfte herabgesetzt. Solange der Apparat geschlossen ist, wird überhaupt kein Gasverlust eintreten, da der löslichkeitsvermindernde Einfluß der steigenden Temperatur durch den höheren Druck, der im Apparat herrscht, wettgemacht wird; erst beim Öffnen des Hahnes könnte Gasverlust eintreten. Wenn man sieht, wie lange es dauert beim Erhitzen eines bis zum Halse mit Wasser gefüllten größeren Glaskolbens, ehe merkliche Gasblasen entweichen, wird man nicht der Meinung sein, daß in der kurzen Zeit der Probeentnahme ein Gasverlust eintreten wird.

Ich habe oben von der Schere nach PETTERSSON gesprochen. Da dieses praktische Instrument meines Wissens noch nicht beschrieben ist, obgleich es seit langen Jahren von vielen Seiten benutzt wird, so will ich gleich eine Beschreibung geben. Es besteht aus zwei ineinandergesteckten Röhren, die am Ende durch Scheiben verschlossen sind, die exzentrisch ein Loch tragen. Bei zusammenfallenden Löchern steckt man eine evakuierte Röhre hinein, so daß

ihre Spitze am anderen Ende durch die Löcher herausragt. Dreht man die eine Röhre der Schere um ihre Achse, so wird die Spitze abgebrochen.

Das Zuschmelzen der mit Wasser gefüllten Röhren erfolgt über einer kleinen Spiritusgebläselampe. Man erhitzt zunächst vorsichtig den mit Wasser gefüllten dünnen Teil der Glasröhre, der außen trocken sein muß, bis sich ein Wasserdampfraum zwischen zwei

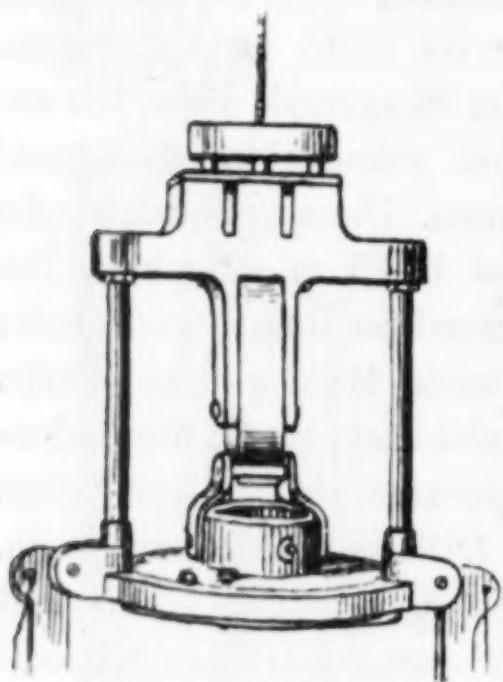


Fig. 3.
Aufhängung in Ansicht
von vorn.

Wassersäulen gebildet hat; daß dabei das Wasser etwas knackt und spritzt, stört nicht. Dann schmilzt man im Dampfraum über der heißen Stichflamme ab. Die zugeschmolzene Spitze halte man senkrecht nach oben, bis das Wasser sich wieder darin kondensiert hat. Die zunächst sichtbare Gasblase war Wasserdampf, der sich, ohne eine Blase zu hinterlassen, kondensiert. Auf diese Weise wird man nur selten Bruch des Glasrohres haben.

Mit dem Schöpfen der Wasserprobe ist stets eine Temperaturmessung verbunden. Zu diesem Ende ist an den Gleitstangen des Wasserschöpfers ein

- Kipprahmen für zwei Thermometer angebracht. Früher beim KRÜMMELschen Wasserschöpfer befand sich das Thermometer am mittleren Zylinder des Apparates. Durch das auslösende Fallgewicht fielen Thermometer, Mittelzylinder und Beschwerungsgewicht gleichzeitig, und durch den starken Ruck gerieten die Kippthermometer schnell in Unordnung. Jetzt haben sie nur noch das sanfte Umkehren im Rahmen auszuhalten, was den Verbrauch an Thermometern erheblich herabgesetzt hat. Die Form der Rahmen ist ziemlich gleichgültig. C. Richter in Berlin und A. Zwickert in Kiel liefern brauchbare Formen. Es empfiehlt sich, ein Modell zu benutzen, bei dem das Umkippen durch eine Feder bewirkt wird. Man ist dann sicher, daß, auch wenn der Strom den Apparat schräg stellt, das Umkippen auf alle Fälle erfolgt, während es nicht immer eintritt, wenn der Rahmen infolge von unsymmetrischer Gewichtsanordnung umschlagen soll; auch muß der Rahmen für verschiedene Größen von Thermometern benutzbar sein, da sie nicht immer von gleicher Länge ausfallen.

Neben dem Thermometer zur Temperaturbestimmung sollte man stets ein offenes, nicht gegen Druck (2) geschütztes verwenden. Die Differenz der beiden ist ein Maß für die Tiefe, in der der Apparat zusammengeklappt ist. Von Vorteil ist dies besonders, wenn man bei größeren Tiefen Propellerauslösung zum Umkippen verwendet, weil man auf diese Weise stets erfahren kann, ob es an der richtigen Stelle eingetreten ist; ebenso dient die Differenz zur Bestimmung der Tiefe des Apparates, wenn der Draht infolge von Wind oder Strom nicht senkrecht hing. Auch das Druckthermometer muß natürlich für die verschiedene Temperatur in der Luft und im Wasser korrigiert werden; dafür muß man eine etwas andere Formel verwenden als für das gewöhnliche Thermometer. Es sei T die am offenen Hauptthermometer, t_1 die am zugehörigen Fadenkorrektions-thermometer abgelesene, t die wahre Temperatur des Wassers, v das auf dem Thermometer angegebene Volumen in Graden, dann ist die wahre, durch Druck erhöhte Temperatur

$$T_w = T + \frac{(T + v)(t - t_1)}{6300} \text{ (für Jenaer Glas 16^{III})},$$

die Tiefe, in der das Umkippen erfolgt, ist $= k (T_w - t)$; die Konstante k wird von der physikalisch-technischen Reichsanstalt ermittelt. Man muß berücksichtigen, daß 10 m Wassersäule nicht $= 1$ kg, sondern ungefähr 1.025 kg sind, für größere Tiefen erhöht sich der Wert noch durch die Kompressibilität. Auch scheint es, als ob der Wert k mit der Zeit erst seinen Grenzwert erreicht, er scheint im Anfang etwas zu wachsen. Ich verfähre deshalb so, daß ich bei allen Messungen notiere, ob der Draht senkrecht gegangen hat; aus den guten Messungen berechne ich dann den Wert k für die zeitlich benachbarten, bei denen Wind und Strom ungünstig waren.

Ein derartiges Instrument muß sich theoretisch in allen Tiefen verwenden lassen. Nach VIOLLE, Theoretische Physik, Bd. I, S. 415, ist die Volumenabnahme bis fast zur Bruchgrenze proportional dem Druck bei Glas. Die maximale Beanspruchung ist nach BACH, Elastizität und Festigkeit,

$$k > p \cdot \frac{r}{s},$$

hierbei ist k die Druckfestigkeit, die für Jenaer Glas 16^{III} $= 11290$ kg pro Quadratcentimeter ist. Ich habe die Dimensionen eines

Thermometers ausgemessen; der äußere Durchmesser des Gefäßes war 7.4 mm, der innere 5.8, die Wandstärke s also 0.8 mm, $r = 3.7$; setzen wir die Zahlen ein, so haben wir

$$p < 11\,290 \cdot \frac{0.8}{3.7} = 2441 \text{ kg.}$$

Für den Fall, daß man die Gleichung für Widerstand gegen Schub benutzen muß, so erhält man immerhin noch 1292 kg, ein Druck, der höher ist, als er irgendwo im Meere bekannt ist, und durch geringe Steigerung der Wandstärke läßt sich die Widerstandskraft gegen Druck noch erheblich vermehren, allerdings nimmt dann die Empfindlichkeit für den Druck ab. Doch macht dieses nichts aus, weil man für große Tiefen sowieso eine geringere Empfindlichkeit braucht, da sonst das Thermometer zu lang ausfallen würde. Das obige Thermometer hatte eine Empfindlichkeit, die einem Grad Unterschied für 100 m entsprach.

Die Bestimmung des Salzgehaltes.

Um den Salzgehalt einer Meerwasserprobe festzustellen, muß man sich indirekter Methoden bedienen, da es ein direktes Verfahren dazu nicht gibt, ja nach Lage der Sache nicht geben kann, weil chemische Veränderungen mit den Salzen beim Eindampfen vor sich gehen. Seesalz verliert nämlich beim Eintrocknen Kohlensäure und Salzsäure. Die indirekten Methoden sind eine chemische und zwei physikalische. Nach der chemischen bestimmt man einen Bestandteil, das Chlor, und berechnet daraus den Gesamtsalzgehalt unter der Annahme, daß ein konstantes Verhältnis zwischen diesen Zahlen vorliegt. Nach den hydrographischen Tabellen von KNUDSEN ist $S = 0.030 + 1.8050 \cdot Cl$. Daß diese Formel den Wert des Salzgehaltes auf $\pm 0.01 \text{ ‰}$ richtig wiedergibt, ist durch neuere Kontrolluntersuchungen (3) bestätigt worden.

Um den Chlorgehalt festzustellen, benutzt man heute allgemein die Methode von MOHR, wobei nach dem Vorschlag von KNUDSEN als Vergleichssubstanz Normalwasser gebraucht wird. Dieses kann vom hydrographischen Laboratorium in Kopenhagen bezogen werden. Es ist ein Meerwasser von 35 ‰ Salzgehalt, dessen Chlorgehalt sehr genau bestimmt ist. Dadurch, daß alle Laboratorien dasselbe Vergleichswasser benutzen, wird eine weitgehende Übereinstimmung der Untersuchungen gewährleistet.

Die Büretten zum Titrieren läßt man sich zweckmäßigerweise in Grade einteilen, jeder Grad faßt 2 ccm und ist in $\frac{1}{20}$ geteilt. Zum Abmessen des Meer- und Normalwassers benutzt man eine Pipette von 15 ccm, die am oberen Ende einen Schwanzhahn trägt. Dadurch, daß man sie mit Flüssigkeit bis über den Hahn füllt, diesen dann schließt und durch Drehung des Hahnes die Entleerung herbeiführt, mißt man automatisch mit großer Schärfe stets das gleiche Wasserquantum ab. Haben Bürette und Pipette die oben angegebenen Größenverhältnisse, so stellt man sich die Silberlösung dar, indem man zu 373 g chemisch-reinem, neutralem, kristallisiertem Silbernitrat 10 l destilliertes Wasser gibt. Als Indikator wird eine Lösung von neutralem chromsaurem Kalium, die in 100 ccm 10 g Salz enthält, benutzt. Die Ausführung einer Titration geschieht auf folgende Weise. In einem gewöhnlichen, starkwandigen, farblosen Trinkglase werden 15 ccm Normalwasser abgemessen, dazu kommen 35 ccm destilliertes Wasser, weil ohne dieses das entstehende Chlorsilber Silbernitrat oder Natriumchlorid okkludieren könnte. Dann gibt man 2 Tropfen der Chromatlösung zu. Unter kräftigem Rühren läßt man nun von der Silberlösung auf einmal soviel zufließen, daß die ganze Flüssigkeit gerötet erscheint, rührt kräftig um bis zum Verschwinden der roten Farbe und läßt jetzt tropfenweise die Silberlösung zufließen, bis die gesamte Flüssigkeit bei kräftigem Rühren einen beständigen rötlichen Schimmer zeigt. Diese Färbung ist nicht sehr dauerhaft, bei längerem Rühren verschwindet sie wieder, weil auch das Silberchromat schwerlöslich ist. Dafür verfärbt sich nun der Niederschlag. Das erste Auftreten des Schimmers zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Beim Titrieren des Meerwassers wird in gleicher Weise verfahren und nach den hydrographischen Tabellen von KNUDSEN der Salzgehalt berechnet.

Im Laboratorium wird ein geübter Arbeiter eine Genauigkeit von 0.01—0.02 ‰ im Chlorgehalt erreichen. Man kann wohl dieselbe Genauigkeit beim Titrieren an Bord erzielen, d. h. zwei nebeneinander ausgeführte Titrationen unterscheiden sich nicht um mehr. Trotzdem haben zuverlässige Beobachter an Bord nicht diese Genauigkeit erhalten. Die Schwierigkeit liegt darin, daß es bei der großen Verdunstungsgeschwindigkeit auf dem Schiff nicht möglich ist, eine angebrochene Flasche Normalwasser mit dieser Genauigkeit im Salzgehalt zu konservieren. Es ist verlorene Mühe, derartige Sorgfalt auf die Titrationen zu verwenden, wenn die

Konstanz des Gehaltes der Urtitersubstanz nicht gewährleistet werden kann.

Die physikalischen Methoden beruhen auf der Feststellung des spezifischen Gewichts und der Lichtbrechung. Zunächst sind beide Verfahren ausgezeichnet, um sich eine vorläufige Vorstellung von der Höhe des Salzgehaltes sofort auf dem Schiff zu verschaffen. Die Genauigkeit ist bei beiden Methoden in diesem Falle 0.1 ‰. Zur Feststellung des spezifischen Gewichts bedient man sich gewöhnlicher Aräometer, zur Bestimmung der Lichtbrechung des Zeißschen Eintauchrefraktometers. Daß man in beiden Fällen keine höhere Genauigkeit erzielen kann, liegt daran, daß beide Größen in gleicher Weise stark von der Temperatur abhängig sind, und es ist ausgeschlossen, diese in der erforderlichen Genauigkeit an Bord festzustellen oder konstant zu erhalten. Im Laboratorium kann man dagegen das spezifische Gewicht wohl bis auf eine Einheit der fünften Dezimale bestimmen. Allerdings erfordert diese Genauigkeit sehr viel Zeit und Sorgfalt, so daß man wohl bei Präzisionsarbeiten diese Grenze erreichen kann, nicht aber bei der Untersuchung einer großen Reihe Proben.

Hat man sehr viel Wasser zur Verfügung, so kann man das spezifische Gewicht mit Hilfe der Schwebearäometer nach NANSEN-SCHETELIG (4) bestimmen. Man braucht dazu einen Raum, dessen Temperatur sich möglichst wenig ändert; darin läßt man das Gefäß mit der Wasserprobe und den Zylinder nebst dem Aräometer stehen, bis alles gleiche Temperatur angenommen hat. Dann gießt man das Wasser in den Zylinder, gibt das Aräometer hinein und beschwert es solange mit den Gewichten, bis es völlig eingetaucht ist und schwebt, d. h. weder an die Oberfläche steigt, noch zu Boden sinkt. Die Gewichte sind dann ein Maß für die Dichte. Dieses Aräometer erlaubt eine größere Genauigkeit als die anderen. Weil es völlig eintaucht, ist der Fehler, der durch wechselnde Benetzung des Stengels herbeigeführt wird, vermieden.

Für das Laboratorium empfiehlt sich der Gebrauch des Pyknometers, und zwar halte ich die einfache Form nach REISCHAUER mit eingeschliffenen Stopfen für die bequemste. Den Hals verengert man auf die Länge von 2—3 cm bis auf 2 mm lichten Durchmesser, in diesem Raume befindet sich die Marke. Am besten ist es, bei 0° zu arbeiten, man braucht dann keine Sorgfalt auf die Temperaturregulierung zu verwenden, sondern muß nur Geduld haben; man muß überhaupt für sehr genaue Bestimmungen des

spezifischen Gewichts viel Geduld haben. So ist das Trocknen der Pyknometer, wenn man keine erhöhte Temperatur anwenden will, eine langwierige Sache, und wendet man erhöhte Temperatur an, so muß man mehrere Tage warten, bis die thermische Nachwirkung vorüber ist. Man kann jetzt Pyknometer aus geschmolzenem Quarz erhalten, bei diesen ist die Nachwirkung recht gering. Die Pyknometer werden zunächst leer gewogen, dann mit Wasser bis über die Marke gefüllt und 3 Stunden in Eis gestellt, darauf saugt man mit einer Kapillare das überflüssige Wasser bis zur Marke ab, tupft den Hals mit Filtrierpapier trocken, setzt den Stopfen auf und bringt das Pyknometer neben den Wagekasten, bis es dessen Temperatur angenommen hat, nachdem man es vorher äußerlich mit einem glatten Leinentuch abgewischt hat. Nun wird wieder das Gewicht bestimmt. Bei jeder Wägung muß man Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Barometerstand notieren, um die Wägung auf den luftleeren Raum reduzieren zu können. In gleicher Weise verfährt man dann mit dem Seewasser. Man wird auf diese Weise eine Genauigkeit von einer Einheit der fünften Dezimale erzielen können; das ist genauer als die Chlorbestimmung, aber dafür auch sehr zeitraubend.

In neuester Zeit scheint es der Firma Carl Zeiß, Jena (5), gelungen zu sein, ein Instrument zu konstruieren, das gestattet, Unterschiede in der Refraktion mit großer Schärfe zu messen. Es ist dies das neue Interferometer. Zwar läßt sich mit diesem Instrument die absolute Höhe des Salzgehaltes auch nicht mit größerer Genauigkeit festlegen als bisher, wohl aber die Differenz der Salzgehalte zweier Wasserproben. Es kommt dann darauf an, immer sicher zu sein, daß die Zusammensetzung des Vergleichswassers mit der nötigen Genauigkeit bekannt ist; aber auch das hat seine Schwierigkeiten, da hineingelanger Staub, gelöstes Glas, ja auch verschiedener Gehalt an Kohlensäure ihren Einfluß auf die letzte Dezimale ausüben werden. Nach einer Mitteilung der Firma Carl Zeiss ist es jetzt gelungen, das Interferometer so zu konstruieren, das als Vergleichsobjekt destilliertes Wasser benutzt werden kann. Damit würden die Schwierigkeiten, das Normalwasser an Bord aufzubewahren, wegfallen.

Der Sulfatgehalt.

Nach der Bestimmung des Chlorgehaltes kann es von Interesse sein, auch den Sulfatgehalt des Meerwassers festzustellen. Zwar haben die neuesten gleichzeitigen Untersuchungen in Kristiania,

Helsingfors und Kiel gezeigt, daß der Quotient $\frac{\text{SO}_4}{\text{Cl}}$, wenigstens für den Bereich des nördlichen atlantischen Ozeans und seiner Nebenmeere, nur unbedeutenden Schwankungen unterliegt. Immerhin ist diese Tatsache seit DITTMAR von den übrigen Ozeanen noch nicht einwandfrei bestätigt worden und außerdem können lokale Störungen des Verhältnisses eintreten. Ich erinnere an die chlorarmen Schmelzwässer oder Mutterlaugen, die PETTERSSON analysiert hat, und auch sonst mögen hier und da noch Störungen möglich sein. Eine exakte Schwefelsäurebestimmung ist sehr mühsam; bei den meist befolgten konventionellen Methoden muß man sich klar sein, daß sie mit verschiedenen Fehlern arbeiten, die sich im Schlußresultat ausgleichen sollen, man muß sich also peinlichst an die Vorschriften, auch in scheinbar unbedeutenden Kleinigkeiten, halten. Auch sollte man überall dieselbe Methode anwenden, da verschiedene Methoden nicht zu übereinstimmenden Werten führen.

Im folgenden gebe ich meine zwei Methoden (6) an, die eine ist zeitraubend und gibt exakte Werte mit reinen BaSO_4 -Niederschlägen. Die zweite eignet sich zur raschen Bewältigung vieler Proben, sie gibt bei genauer Ausführung gute Resultate, die aber auf einem Ausgleich der Fehler beruhen.

Exakte Methode. 250 g Meerwasser werden mit 1 ccm Salzsäure spezifischen Gewichts 1.1 angesäuert und zum wallenden Sieden erhitzt. Dazu gibt man die siedende BaCl_2 -Lösung (200 g wasserfreies BaCl_2 in 1 l) aus einem Reagenzglase auf einmal zu in derartiger Menge, daß ein Überschuß von ca. 50 % vorhanden ist. Man berechnet sich die erforderliche Menge BaCl_2 nach folgender Formel:

$$\text{kg Meerwasser} \cdot \text{Cl}^{\text{‰}} \cdot 0.453.$$

Dann läßt man bis zum nächsten Tage stehen, gießt die überstehende klare Flüssigkeit möglichst weit ab durch ein Filter Schleicher und Schüll 589 Blauband. Das Filtrat kann fortgegossen werden. Jetzt kocht man den Niederschlag mit je 125 ccm schwach angesäuertem (HNO_3) Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde, läßt absitzen, gießt die klare Flüssigkeit durch dasselbe Filter und setzt dies fort, bis das ablaufende Wasser chlorfrei ist. Die Waschwässer werden gesammelt. Darauf durchsticht man das Filter und spritzt, was vom Niederschlag darauf gekommen ist, mit zu den Waschwässern. Nun konzentriert man sie über freier Flamme bis auf etwa 200 ccm, gibt 2 ccm konz. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde

unter Kühlung absitzen und bringt den entstandenen Niederschlag auf ein Filter. Nachdem man das Filter ausgewaschen hat, bringt man die Hauptmenge des Niederschlages auch darauf und trocknet bei etwa 100°C . Dann trennt man Niederschlag und Filter, verascht die beiden Filter für sich im Porzellantiegel, bringt die Hauptmenge BaSO_4 auch dazu und glüht mit kleiner Flamme.

Die konventionelle Methode ist erheblich einfacher: 250 g Meerwasser werden schwach angesäuert und zum wallenden Sieden erhitzt, dazu gibt man aus einem Reagenzglas 20 %ige siedende BaCl_2 -Lösung in dünnem Strahle, daß 33 % davon im Überschuß sind. Dann läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde lang absitzen, gießt die klare, heiße Flüssigkeit durch ein Filter ab, schwemmt den Niederschlag einmal mit 100 ccm siedendem Wasser auf und bringt ihn aufs Filter, wo man ihn auswäscht, bis das ablaufende Wasser nicht mehr die Chlorreaktion gibt, trocknet Filter mit Niederschlag und glüht getrennt oder gleichzeitig im Porzellantiegel.

Die gelösten Gase.

Zur Bestimmung der im Wasser gelösten Gase benutze ich zwei modifizierte KNUDSEN-Apparate, je nachdem es sich darum handelt, Stickstoff und Sauerstoff oder auch Kohlensäure zu bestimmen. Für die Sauerstoff-Stickstoffbestimmung kommt man mit einem einfacheren Apparat aus, als für die Kohlensäurebestimmung. Man tut zwar am besten, die Sauerstoffanalyse überhaupt nicht gasometrisch auszuführen, weil die jodometrische Methode nach WINKLER sich leichter, schneller und sicherer handhaben läßt; da man aber bei der Stickstoffbestimmung den Sauerstoff sowieso absorbieren muß, kann man auch seine Menge gleichzeitig messen. Die Stickstoffbestimmung läßt sich leicht auch an Bord ausführen, da man die in Frage kommenden Messungen über Wasser als Absperrflüssigkeit machen kann; doch haben uns die vielen bisher vorliegenden Analysen, wenn sie einigermaßen zuverlässig waren, gezeigt, daß vom atmosphärischen Stickstoff soviel im Meerwasser gelöst ist, als der Temperatur ziemlich genau entspricht, so daß ich raten würde, im allgemeinen auf Stickstoffanalysen zu verzichten. Von einigen Seiten ist gelegentlich zwar ein Kubikzentimeter mehr gefunden worden, aber das ist auch häufig bei Oberflächenwasser der Fall gewesen und dann ist immer zu wenig Sauerstoff zugegen gewesen. Die Summe vom Stickstoff und Sauerstoff aber entsprach in diesen Fällen dem Quantum Luft, das Meerwasser bei der be-

treffenden Temperatur auflösen konnte, so daß der Verdacht nahe liegt, daß nicht aller Sauerstoff absorbiert war, sondern ein Teil von ihm mit als Stickstoff berechnet wurde.

Für die Bestimmung im Laboratorium wird die Wasserprobe in eine evakuierte Glasröhre eingeschmolzen, an Bord saugt man aus dem Wassers schöpfer direkt soviel Wasser in den Apparat hinein, daß es den Raum zwischen zwei Marken ausfüllt. Stickstoff und Sauerstoff lassen sich schon durch Kochen bei niedriger Temperatur im Vakuum leicht und schnell aus dem Wasser vollständig entfernen. Es liegt dies an der geringen Löslichkeit. Schon bei einem so ungünstigen Verhältnis wie 300 ccm Wasserraum und 50 ccm Luftraum im Apparat ist der Sauerstoff, dessen Löslichkeit erheblich größer ist als die des Stickstoffs, nach viermaligem, je 5 Minuten langem Kochen der Flüssigkeit und jedesmaligem Überdrücken des entbundenen Gases völlig entfernt, wie folgende Überlegung zeigt. Sauerstoff teilt sich zwischen einem Gasraum und einem Wasserraum so, daß die Konzentration des Gases in der Flüssigkeit $\frac{1}{25}$ ist von der in der Gasphase. Sind in den 300 ccm Meerwasser a ccm Sauerstoff, so ist nach dem ersten Kochen nur noch $\frac{1}{5}$ der Menge im Wasser vorhanden, nach dem vierten Mal ist nur noch ca. $\frac{1}{600}$ gelöst; da die gesamte Menge Sauerstoff, die möglicherweise vorliegen kann, 10 ccm im Liter sind, so wird man durch viermaliges Auskochen eine Vernachlässigung von < 0.02 ccm begehen, eine Menge, auf die es tatsächlich nicht mehr ankommt.

Die Absorption der Gase nehme ich nicht in den Meßbüretten, sondern in Hempelpipetten vor. Diesen Pipetten gebe ich in ihrem Absorptionskörper eine längliche Form. Man braucht sie dann nicht mehr an besonderen Stativen zu befestigen, sondern kann sie mit Klauen an jedem beliebigen eisernen Stativ festmachen (Fig. 5). Zunächst muß eine geringe Menge Kohlensäure entfernt werden, dann mißt man den Rest, der aus Stickstoff und Sauerstoff besteht. Diesen Rest drückt man in die Sauerstoffabsorptionspipette, diese fülle ich entweder mit Pyrogallolkalilauge oder mit Kupferdrahtnetz in kohlensaurem Ammoniak + Ammoniak. Die Sauerstoffabsorption bietet viele Schwierigkeiten, insofern als häufig aus unaufgeklärten Gründen nicht völlige Absorption eintritt. Ich habe mich stets dadurch, daß ich von Zeit zu Zeit entkohlensäuerte atmosphärische Luft analysierte, davon überzeugt, daß meine Absorptionspipetten richtig absorbierten, man muß in Luft einen Sauerstoffgehalt von 20.9 % finden.

Für die Kohlensäurebestimmung kommen zwei verschiedene

Methoden in Betracht, je nachdem, ob man nur Kohlensäure oder Kohlensäure und Stickstoff bestimmen will. Zuvörderst möchte ich bemerken, daß ich es vorziehe, die Bestimmung nicht an Bord des Schiffes zu machen, sondern später im Laboratorium. Die Gründe dafür sind folgende. Die Kohlensäure läßt sich nicht über Wasser abmessen, da dieses zuviel davon absorbiert, und bei einigermaßen stark schwankendem Schiff pumpt das Quecksilber derartig, daß ein Ausgleichen des Druckes mit dem Niveaurohr auf Schwierigkeiten stößt. Ferner kommt dazu, daß man mit größeren Quecksilbermengen hantieren muß als bei der Stickstoffbestimmung und außerdem höhere Temperaturen anwenden muß; dabei werden Quecksilberdämpfe ins Laboratorium treten, gegen die anwesende Nichtchemiker mit Protesten zu reagieren pflegen. Der Kochkolben muß ca. 500 ccm groß sein, die Kühltugel 50—100 ccm, außerdem muß man das Wasser bis beinahe zum Siedepunkt erhitzen, um die Kohlensäure auszutreiben. Dies liegt an dem ungünstigen Verteilungskoeffizienten der Kohlensäure zwischen Gasraum und wässriger Phase. Ein Gas teilt sich zwischen Wasser

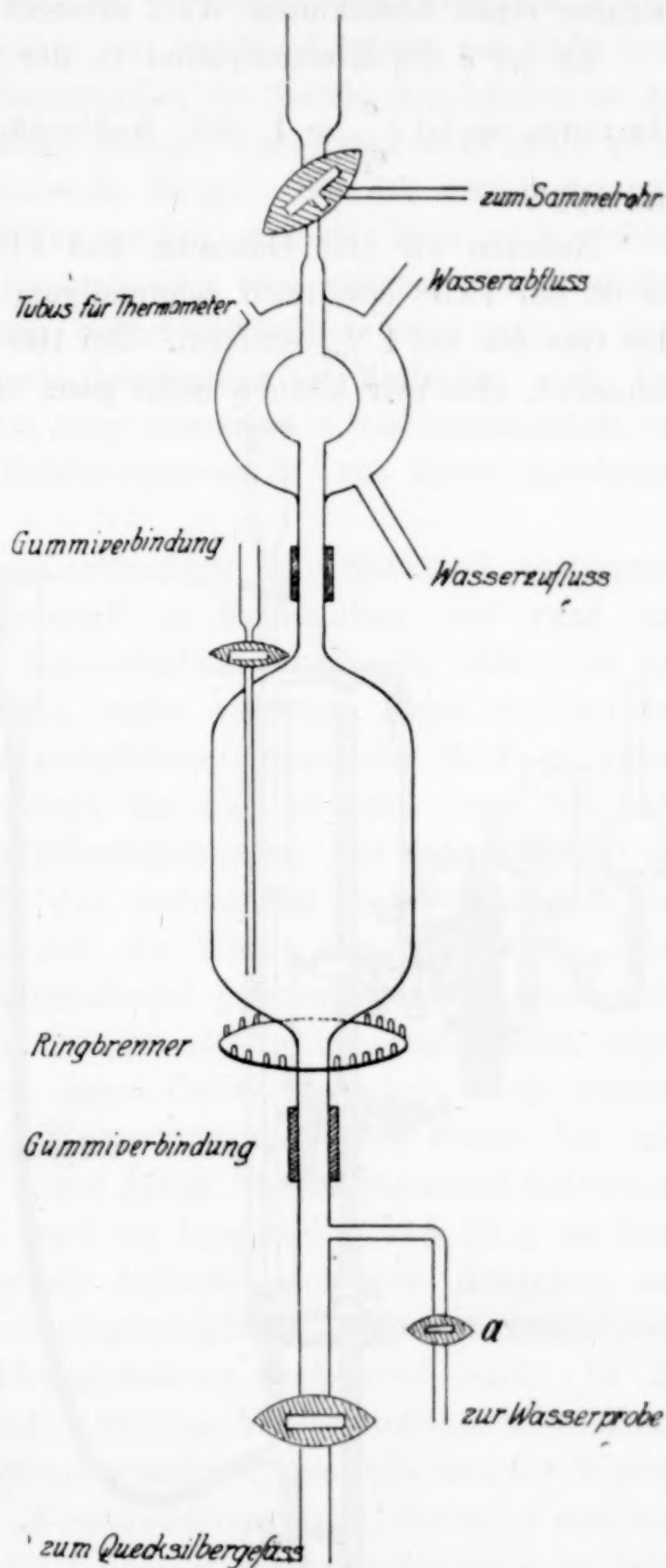


Fig. 4.

Apparat zur Kohlensäurebestimmung.

und dem Gasraum so, daß Gleichgewicht vorhanden ist, wenn das Verhältnis der Konzentrationen in beiden Phasen für jede Temperatur einen bestimmten Wert erreicht hat.

Es sei c die Konzentration in der Flüssigkeit und c_1 die im Gasraum, so ist $\frac{c}{c_1} = 1$ für Kohlensäure bei 15.5° und $= 0.25$ bei 100° .

Nehmen wir also Gasraum und Flüssigkeitsraum gleich groß, so ist bei 15.5° erst nach zehnmaligem Ausgleich und Überdrücken das Gas bis auf 1‰ entfernt. Bei 100° geht es zwar entsprechend schneller, aber wir können nicht ganz so hoch mit der Temperatur

gehen, weil wir dann Überdruck im Apparat erhalten, was wir vermeiden müssen. Geht man mit dem Erhitzen bis auf 90° , so wird man nach siebenmaligem Übertreiben des entwickelten Gases die Kohlensäure entfernt haben. Um diese Temperatur einhalten zu können, wird im Kühlwasser ein kleines Thermometer angebracht. Erst wenn dieses 90° zeigt, läßt man das Kühlwasser ganz langsam durch den Apparat gehen, so daß es immer zirka diese Temperatur behält.

Nun tritt bei Kohlensäure noch eine weitere Schwierigkeit auf, nämlich, daß sich bei diesem Gase das Gleichgewicht zwischen flüssiger und Gasphase nur sehr lang-

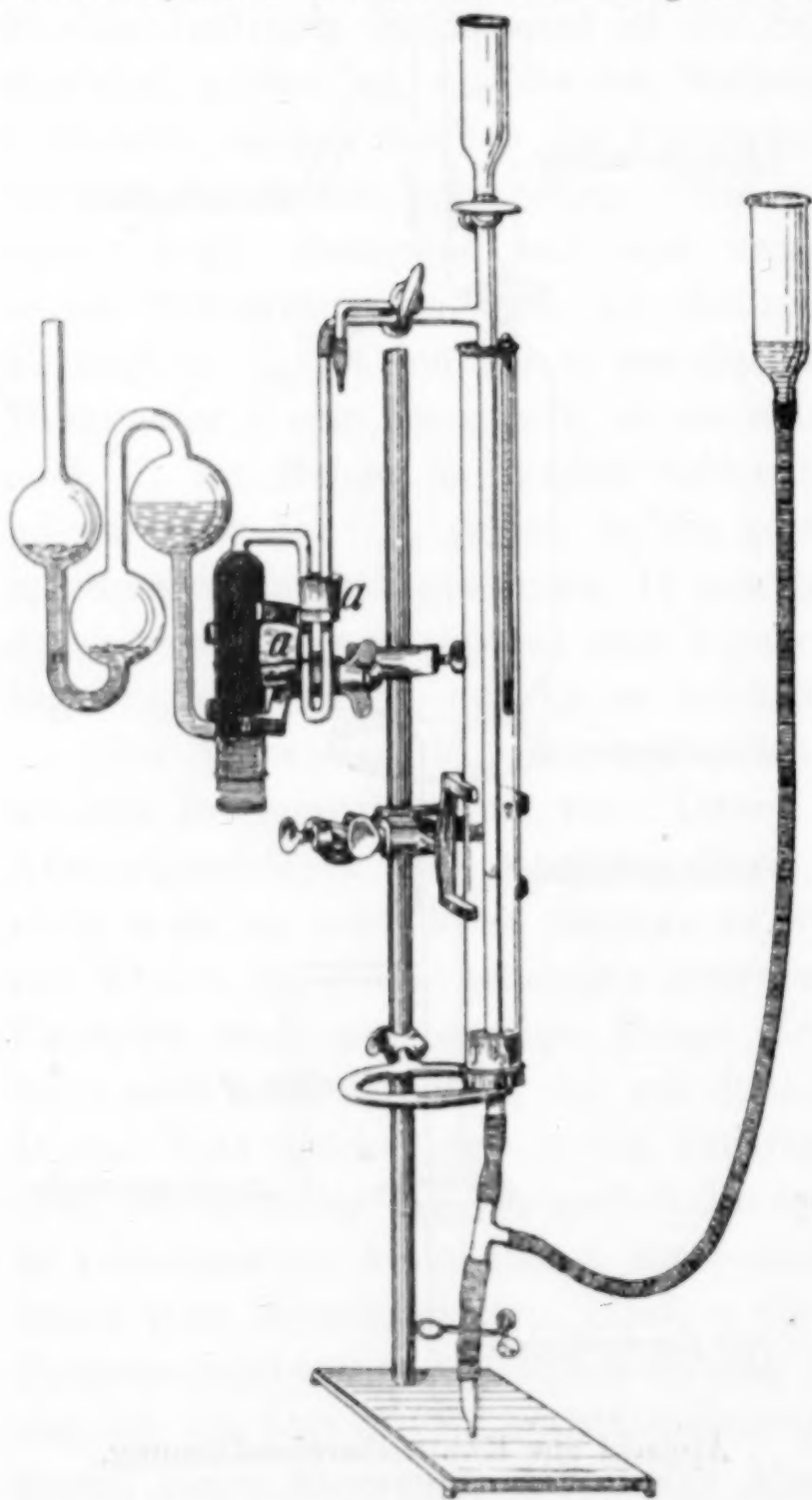


Fig. 5. Gasmeßbürette, mit Kupferabsorptionspipette für Sauerstoff. $a\ a$ Korke zum Schutz des Kapillarrohrs.

sam einstellt, wenn nicht ein fremdes Gas die Kohlensäure aus dem Wasser herausspült. Will man nur die Kohlensäureanalyse machen, so bringt man in den Kochkolben vor dem Evakuieren ein Eisenstäbchen, das in eine Glasröhre mit kleinen Löchern am Ende eingeschmolzen ist. Es ist Übungssache, die Größe der Löcher so zu treffen, daß gerade die richtige Menge Wasserstoff entwickelt wird, ca. 10—20 ccm ist eine passende Menge. Bei der ersten Analyse pflegt nicht genug entwickelt zu werden, weil der Stab nicht richtig angegriffen wird. Dann kann man aber eine ganze Reihe Analysen mit demselben Stabe machen. Selbstverständlich kann man in dem entwickelten Gasgemisch nach den bekannten Methoden auch den Stickstoff bestimmen, das ist aber immerhin etwas umständlich, da neben Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe aus Eisen entwickelt werden.

Wenn ich neben der Kohlensäure den Stickstoff bestimmen will, so entwickle ich Sauerstoff im Kochkolben, und zwar aus Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat. Es läßt sich bei dieser Methode der Verdacht nicht von der Hand weisen, daß möglicherweise im Wasser vorhandene organische Stoffe oxydiert werden; das scheint aber nicht der Fall zu sein, denn ich habe bei einer großen Zahl Parallelbestimmungen, bei denen einmal die Kohlensäure mit Sauerstoff, das andere Mal mit Wasserstoff ausgetrieben wurde, gefunden, daß die Werte identisch waren. Man muß dabei nur die Vorsichtsmaßregel gebrauchen, daß stets mehr Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist als Kaliumpermanganat, schon aus dem Grunde, weil sich sonst Chlor entwickelt. Ich benutze das sogenannte 10 Vol.-% Wasserstoffsuperoxyd; dieses hat eine solche Konzentration, daß 1 ccm davon 10 ccm Sauerstoff entwickelt. Kaliumpermanganatlösung wird so hergestellt, daß 55 g im Liter gelöst sind. Im Kochkolben befindet sich ein Röhrchen eingeschmolzen, das mit einem eingeschliffenen Glashahn verschlossen ist, der mit syrupöser Phosphorsäure geschmiert wird. In das Röhrchen kommt zunächst 1.25 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, darauf wird der ganze Apparat evakuiert, nun läßt man die Wasserprobe eintreten, dann das Wasserstoffsuperoxyd, darauf 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Jetzt beginnt man das Erhitzen, nachdem man in das Röhrchen 1 ccm Permanganatlösung gefüllt hat; nach je 7 Minuten drückt man das entwickelte Gas in das Sammelrohr. Nachdem dies zweimal geschehen, gibt man in 5 Portionen das Permanganat zu, nach jeder Zugabe wird wieder 7 Minuten erhitzt

und das entwickelte Gas ins Sammelrohr gedrückt. Dann wird das Gesamtgas gemessen, die Kohlensäure wird mit Kalilauge absorbiert, der Rest wird wieder gemessen, darauf der Sauerstoff absorbiert, der Rest ist Stickstoff. Besondere Schwierigkeiten hat BRENNER bei der Kohlensäureanalyse gehabt. In einem Teil seiner Röhren hatte sich unlöslicher, kohlensaurer Kalk abgeschieden. Für solchen Fall muß man sich der Methode bedienen, die PETTERSSON (7) beschrieben hat. Das Wesen derselben besteht darin, daß die Kohlensäure direkt in dem Rohr, in dem die Wasserprobe aufbewahrt wurde, mit Eisen und Säure ausgetrieben wird; durch eine Luftpumpe wird sie entfernt, gesammelt und dann bestimmt.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes.

Der Sauerstoffgehalt läßt sich leicht mit hinreichender Genauigkeit direkt an Bord bestimmen. Man benutzt dazu Glasflaschen mit eingeschliffenen Stopfen von ca. 250 ccm. Die Flaschen müssen im Laboratorium ein für allemal genau ausgewogen sein mit eingesetztem Stopfen, einmal leer und einmal mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Differenz gibt dann unter Berücksichtigung des Auftriebs der Luft den Inhalt. An Lösungen sind erforderlich:

1. Manganchlorürlösung. 80 g des kristallisierten Salzes werden mit möglichst wenig Wasser in ein 100 ccm Kölbchen gebracht; nachdem sie sich gelöst haben, wozu man praktischerweise erhitzen muß, füllt man nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Das Salz wird hinreichend rein von den bekannten Firmen für Chemikalien geliefert. Es enthält meist eine Spur braunroten Eisenoxys; man filtriert die Lösung vom Bodensatz über Asbest oder Glaswolle ab.
2. Jodkalihaltige Natronlauge. 15 g reinstes KJ werden in wenig Wasser gelöst, in einem 100 ccm Kolben, dazu gibt man 48 g möglichst kohlensäurefreies Natriumhydroxyd und füllt, nachdem sich dieses gelöst hat, bis zur Marke auf. Es tritt meistens dabei ein Niederschlag auf, der aus kohlensaurem Natron besteht, vielleicht ist ihm auch etwas NaJ oder KJ beigemischt; man läßt den Niederschlag ruhig in der Flasche. Reine rauchende Salzsäure, spezifisches Gewicht 1.19.

Ausführung der Bestimmung. Nachdem der Wassers schöpfer hoch gekommen ist, führt man seinen Abfüllschlauch bis auf den Boden einer Glasflasche und läßt sie voll Wasser laufen. Wenn sie voll ist, läßt man das Wasser weiter laufen, bis das Wasser in der

Flasche einmal völlig erneuert ist, dann zieht man den Schlauch heraus, während das Wasser noch läuft. Darauf setzt man sofort 1 ccm der Natronlauge mit einer langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Pipette und $\frac{1}{2}$ ccm der Manganchlorürlösung in gleicher Weise zu, setzt den Glasstopfen auf und schüttelt 1 Minute lang gut durch, indem man die Flasche umkehrt und wieder richtig stellt, heftiges Schütteln ist nicht nötig. Mit dieser Vorschrift bin ich etwas von J. KÖNIG (8) abgewichen, dieser läßt nur $\frac{1}{2}$ ccm Natronlauge zusetzen, die 0.075 g KJ enthält entsprechend 0.00361 g O_2 . 1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck wiegt 1.4292 mg, demgemäß sind $0.00361 \text{ g } O_2 = 2.526 \text{ ccm}$; da nun bisweilen die Flaschen etwas größer als 250 ccm sind und die Löslichkeit des Sauerstoffs bei 0° 10 ccm im Liter ist, so sieht man ein, daß $\frac{1}{2}$ ccm Lauge etwas zu knapp sein kann, mit 1 ccm hat man auf alle Fälle einen ziemlichen Überschuß, der das Auflösen des Niederschlags beim Ansäuern sehr beschleunigt.

Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, kann man die Flaschen ruhig stehen lassen und zu gelegener Zeit die weitere Ausführung vornehmen. Wenn er sich zu Boden gesetzt hat, säuert man mit 5 ccm rauchender Salzsäure an. Hierfür hat sich eine Pipette bestehender Form bewährt, deren Kugel zur Hälfte mit Wasser gefüllt wird. Beim Einführen der Pipette achte man darauf, daß sie oberhalb des Niederschlages mündet. Nach dem Ansäuern setzt man den Stopfen auf und schüttelt gut um. Wenn sich alles gelöst hat, gießt man den Inhalt in einen Erlenmeyerkolben und titriert mit $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod. $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung ist nicht haltbar, man stellt sich deshalb $\frac{1}{5}$ Lösung dar, indem man 49.5 g des kristallisierten Salzes zu einem Liter löst. Davon werden zu jedesmaligem Verbrauch 20 resp. 50 ccm zu 200 oder 500 ccm verdünnt. Von der verdünnten Lösung läßt man solange zufließen, bis die Farbe im Erlenmeyerkolben ganz hellgelb geworden ist, dann fügt man 1 ccm einer 1%igen Stärkelösung zu. Dadurch wird die Flüssigkeit tiefblau, man gibt jetzt vorsichtig Thiosulfatlösung zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, gießt nun die Hälfte davon wieder in die Stöpselflasche, vereinigt beide Mengen, die jetzt schwach blau gefärbt sind und titriert tropfenweise bis zum Verschwinden der Farbe.



Fig. 6.
Pipette für
rauchende
Salzsäure.

Durch das Abwägen der 49.5 g kristallisierten Natriumthiosulfats hat man keine genau $\frac{1}{5}$ -norm. Lösung erhalten, da das Salz nicht absolut rein und auch nicht mit theoretisch genauem Kristallwassergehalt geliefert werden kann. Man muß daher erst den Titer oder den Gehalt der Lösung feststellen. Dies geschieht am besten in der $\frac{1}{50}$ -Lösung, und zwar habe ich es für praktisch gefunden, die Thiosulfatlösung auf neutrale KJO_3 -Lösung einzustellen. Das neutrale jodsaure Kali wird von den Präparatenfabriken in vorzüglicher Reinheit geliefert und ist sowohl im trockenen Zustande wie in Lösung unbegrenzt haltbar. Durch Abwägen von 1.784 g und Auffüllen auf ein Liter stellt man sich $\frac{1}{20}$ -norm. Lösung her. Davon werden 15 ccm in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt, dazu kommen 10 ccm einer Jodkaliumlösung, die 10 g in 100 ccm enthält. Diese Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden; wenn sie sich zersetzt hat, was man am Auftreten einer gelben Färbung erkennt, gießt man sie weg. Zu dem Gemisch im Erlenmeyer kommen noch 3 ccm rauchende Salzsäure, dann setzt man den Glasstopfen auf, schwenkt um und läßt 2 Minuten stehen. Darauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung direkt im Erlenmeyer, wie oben angegeben. Wenn man die Thiosulfatlösung genau $\frac{1}{50}$ -norm. hat, so müssen davon 37.5 ccm verbraucht werden, das wird in den seltensten Fällen eintreffen; der Titer der Lösung ist, wenn a ccm verbraucht sind, $\frac{37.5}{a} = t \cdot \frac{1}{50}$ -Normallösung.

Berechnung des Sauerstoffgehaltes:

Der Inhalt der Glasstöpfelflasche sei b ccm, davon sind $1\frac{1}{2}$ ccm abzuziehen für die zugesetzten Reagenzien, so daß in Wirklichkeit

$$b - 1\frac{1}{2} = c \text{ ccm Wasser vorliegen.}$$

Zum Titrieren seien f ccm der $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung verbraucht worden. 1 ccm $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung ist gleich

$$\frac{8}{50} = 0.16 \text{ mg Sauerstoff} = 0.11196 \text{ ccm.}$$

Im Liter dieses Wassers sind demnach

$$111.96 \cdot t \cdot \frac{f}{c} \text{ ccm Sauerstoff enthalten.}$$

Diese, die WINKLERSche Methode der Sauerstoffanalyse ist so bequem auch an Bord und gibt so sichere Resultate, daß ich es

für überflüssig halte, den Sauerstoff im Meerwasser noch gasanalytisch zu bestimmen.

Gasanalytische Stickstoffbestimmung.

Den Stickstoff, der im Meerwasser gasförmig gelöst ist, kann man nur gasanalytisch bestimmen. Ich halte zwar diese Analyse nicht der vielen Mühe wert, die sie kostet, denn nach allen einwandfreien Analysen, die bisher veröffentlicht worden sind, ist von diesem Gase soviel gelöst, wie der Temperatur des Wassers entspricht. Die Abweichungen sind nicht viel größer als die Analysenfehler. Zunächst wird der ganze Apparat dadurch evakuiert, daß man ihn voll Quecksilber laufen läßt, wobei die Luft durch den obersten Dreiweghahn entweicht. Wenn der Apparat, der im Siedekolben das eingeschmolzene Röhrchen des Kohlensäureapparates nicht zu haben braucht, mit Quecksilber gefüllt ist, schließt man den obersten Hahn und senkt das Vorratsgefäß. Durch dreimaliges Wiederholen dieser Operation ist alle Luft entfernt. Schon vorher hat man das Rohr, das die zu untersuchende Wasserprobe enthält, mit dem Hahn *a* (Fig. 4) verbunden, das andere Ende taucht in Quecksilber ein. Beim Evakuieren muß *a* geöffnet sein, damit auch die Luft aus dem Verbindungsweg entfernt wird. Jetzt bricht man die obere Spitze des Rohres im Schlauch und die andere unter Quecksilber ab und saugt so die Wasserprobe ein. Man erhitzt jetzt das Kochgefäß gelinde und drückt nach 7 Minuten das entwickelte Gas über; nachdem man diese Operation 4mal ausgeführt hat, ist sämtlicher Stickstoff und Sauerstoff nebst einem kleinen Quantum Kohlensäure im Sammelrohr. Nachdem man diese mit der Kalilaugepipette entfernt hat, mißt man Stickstoff + Sauerstoff. Jetzt wird auch der Sauerstoff absorbiert, der Rest ist Stickstoff.

Die Alkalinität.

Unter Alkalinität verstehe ich, wie es früher immer geschah, das Säuresättigungsvermögen von Meerwasser oder den Gehalt an neutralem kohlensaurem Kalk, der dem Sättigungsvermögen entspricht, ausgedrückt in Kubikzentimeter gasförmiger Kohlensäure, die in dem CaCO_3 enthalten sind. Seit RINGERS Arbeit (9) wird von manchen die Konzentration der Hydroxylionen darunter verstanden. Ich möchte vorschlagen, diesen etwas umständlichen Namen dafür zu gebrauchen oder den Namen Azidität einzuführen und dadurch die Konzentration der Wasserstoffionen zu bezeichnen, denn diese

wird direkt gefunden; die Konzentration der Hydroxylionen wird daraus berechnet, indem man mit der gefundenen Zahl in das Dissoziationsprodukt des Wassers dividiert. Diese Zahlen sind bei Meerwasser sehr klein und S. P. L. SÖRENSEN (10) schlägt vor, nicht die Zahlen selbst, sondern ihre dekadischen Logarithmen zu benutzen und das (—)Zeichen fortzulassen. Früher schrieb man die Dissoziationskonstante des Wassers für 18° z. B.

$$k = 0.80^2 \cdot 10^{-14} = 0.64 \cdot 10^{-14} \text{ (KOHLRAUSCH u. HEYDWEILLER).}$$

S. P. L. SÖRENSEN möchte dafür einführen 14.194.¹ Es könnte als kleinlicher Formalismus betrachtet werden, wenn ich vorschlage, beim alten zu bleiben; ich möchte es aber trotzdem tun, da leider die Begriffe des logarithmischen Rechnens unter den Fachgenossen nicht intensiv genug verbreitet sind und noch weniger unter den Biologen, die infolge der Arbeiten von LOEB, diese Zahlen wohl hauptsächlich benutzen werden, so daß sich nicht jeder eine Vorstellung von den Zahlen nach SÖRENSEN machen kann. So ist z. B. während des Druckes dieser Arbeit in den Annalen der Hydrographie 1911, Heft 12, Ozeanographische Arbeiten der Deutschen Antarktischen Expedition geschrieben worden: „An der Oberfläche war die Konzentration der Wasserstoffionen nur wenig veränderlich, sie blieb in den Grenzen zwischen $10^{-8.04}$ und $10^{-8.32}$ “. Die zugehörigen Zahlen sind $9.12 \cdot 10^{-9}$ und $4.79 \cdot 10^{-9}$, sie verhalten sich fast wie 2:1. Nach SÖRENSEN ist die Dissoziationskonstante des Wassers 14.14, nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER aber 14.194. Man wird dies meistens für eine glänzende Übereinstimmung halten, erst wenn man von den Logarithmen zu den eigentlichen Zahlen übergeht, sieht man, daß es sich um eine Differenz von 12% handelt, denn 14.14 ist gleich $0.724 \cdot 10^{-14}$, während KOHLRAUSCH'S Zahl $0.64 \cdot 10^{-14}$ beträgt.

Man muß sich überhaupt dauernd vor Augen halten, daß folgende Größen: Gesamtkohlensäure, kohlensaurer Kalk (Alkalinität), Kohlensäuretension des Wassers und Hydroxylionenkonzentration, derartig miteinander verknüpft sind, daß bei gegebenem Salzgehalt und gegebener Temperatur nur zwei bestimmt werden brauchen; es lassen sich dann die anderen berechnen. Nun ist der analytische Fehler einer Kohlensäurebestimmung und einer Alkalinitätsbestim-

¹ — 14.194 ist der dekadische Logarithmus von $0.0000000000000064 = 0.64 \cdot 10^{-14}$. Für das Zahlenrechnen benutzt man die dekadische Ergänzung $0.806 \cdot 10^{-15}$. Dies ist der Wert, den man in den Logarithmentafeln findet.

mung, die sich beide rasch ausführen lassen, kleiner als 1⁰/₀; der Fehler einer Kohlensäuretionsbestimmung, die sich nach KROGH auch leicht ausführen läßt, ist 3⁰/₀. Die Hydroxylionenkonzentration läßt sich nach SÖRENSEN und PALITZSCH allerdings auch leicht bestimmen, doch beträgt ihr Fehler ca. 10⁰/₀, während die exaktere elektrische Messung recht umständlich und penibel auszuführen ist. Ich halte es demnach immer noch am praktischsten, neben der Gesamtkohlensäure die Alkalinität zu bestimmen. Für biologische Orientierung an Bord wird dagegen die Methode von SÖRENSEN und PALITZSCH ein rasches, unentbehrliches Hilfsmittel werden.

Die Ausführung der Alkalinitätsbestimmung geschieht in folgender Weise, die in einem Punkte etwas von meinen ersten Vorschriften abweicht: 49.6 g kristallisiertes Natriumthiosulfat werden zu einem Liter gelöst, dadurch erhält man $\frac{1}{5}$ -norm. Lösung, die zu den Versuchen auf das 10fache, also auf $\frac{1}{50}$ -norm. frisch verdünnt wird. Diese Lösung ist nicht ganz genau, man muß ihren Wirkungswert oder Titer erst feststellen. Ich benutzte dazu chemisch-reines, neutrales, jodsaures Kali KJO_3 . Von diesem Salz werden 1.784 g abgewogen und zu einem Liter gelöst, man erhält dadurch eine $\frac{1}{20}$ -norm. Lösung. Davon werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen 15 ccm zu 200 ccm destilliertem Wasser gegeben, mit 10 ccm 10⁰/₀ Jodkalilösung und 3 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 versetzt. Nach wenigen Minuten titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{50}$ Natriumthiosulfatlösung, indem man sie zufließen läßt, bis die tiefbraune Farbe der Lösung hellgelb geworden ist, dann fügt man 1 ccm 1⁰/₀ Stärkelösung zu, die gelbe Farbe wandelt sich in eine gesättigt blaue um, nun setzt man tropfenweise weiter Thiosulfat zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Hat man im ganzen a ccm verbraucht, dann ist der Titer oder Wirkungswert der Thiosulfatlösung $= \frac{1}{50} \cdot \frac{37.5}{a}$.

Im Anfang muß man sich von der Reinheit einer großen Menge von jodsaurem Kali, das man als Vorrat aufhebt, überzeugen. Das geschieht am besten dadurch, daß der Titer des Thiosulfats noch gegen eine andere Urtitersubstanz, z. B. gegen Soda, nach LUNGE, oder gegen Natriumoxalat, nach S. P. L. SÖRENSEN, eingestellt wird. Die beiden Zahlen müssen übereinstimmen. Von dem wasserfreien, kohlensauren Natron löst man 2,652 g zu einem Liter, man erhält dadurch eine $\frac{1}{20}$ -norm. Na_2CO_3 -Lösung. Außerdem stellt man sich eine ca. $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure dar durch Verdünnen von 4 ccm

rauchender Salzsäure zu einem Liter. In einem Kolben aus Jenenser Glas mit eingeschliffenem Stopfen kocht man 188 ccm destilliertes Wasser mit 12 ccm Sodalösung und 15 ccm Salzsäure ca. 5 Minuten lang, dann einen Kolben mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure ebensolange, läßt beide auf Zimmertemperatur abkühlen, versetzt den ersten mit 15 ccm, den zweiten mit 20 ccm jodsaurer Kalilösung und je 10 ccm Jodkalilösung, setzt die Glasstopfen auf und läßt die Kolben $\frac{5}{4}$ Stunden im Dunkeln stehen. Dann wird in beiden das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung titriert.

Für den ersten Kolben seien b , für den zweiten c ccm verbraucht, dann entsprechen 12 ccm $\frac{1}{20}$ Sodalösung $c-b$ ccm Thiosulfatlösung, sie sollten theoretisch = 30 ccm sein, der Wirkungswert des Thiosulfats ist also $= \frac{30}{c-b}$.

Auch das Jodkali ist auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, es darf vor allen Dingen nicht alkalisch sein. 10 g werden in ausgekochtem Wasser zu 100 ccm gelöst, die Lösung darf sich mit Phenolphthalein nicht röten. Man setzt zu je 200 ccm Wasser 20 ccm KJO_3 -Lösung und einmal 1, das andere Mal 2 g KJ und 15 ccm $\frac{1}{20}$ Salzsäure, läßt stehen und titriert mit Thiosulfat; beide Werte müssen übereinstimmen. Die Jodkalilösung zersetzt sich leicht; die Vorschrift geht dahin, sie in dunkeln Flaschen aufzubewahren. Verwendet man ausgekochtes Wasser, so ist die Haltbarkeit erhöht. Ich halte es für praktischer, die Lösung in farblosen Flaschen an einem dunkeln Orte aufzubewahren; hat sie sich zersetzt, was man an der auftretenden gelben Farbe wahrnimmt, so gießt man die Lösung fort. In meiner vorigen Arbeit war eine kleine Unsicherheit von 0.1—0.2 ccm, je nachdem man den Verbrauch einer $\frac{1}{20}$ Salzsäure an Thiosulfat in konzentrierterer oder verdünnterer Lösung bestimmt; die Unsicherheit ist jetzt verschwunden dadurch, daß das Thiosulfat direkt mit Soda oder Natriumoxalat eingestellt wird. Ich bin durch R. KOEFOED(12) auf diesen Weg aufmerksam geworden.

Ausführung der Alkalinitätsbestimmungen: In einem Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas von 500 ccm, auf den ein eingeschliffener Glasstopfen paßt, gibt man 200 ccm Meerwasser, dazu 15 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure, erhitzt zum Sieden und läßt einige Minuten kochen zum Vertreiben der Kohlensäure. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, gibt 15 ccm $\frac{1}{20}$ KJO_3 und 10 ccm 10%ige KJ-Lösung zu, setzt den Glasstopfen auf und läßt $1\frac{1}{4}$ Stunde im dunkeln Schrank stehen; den Verbrauch der Salzsäure an Thio-

sulfat hat man ein für allemal festgestellt, indem man 15 ccm Salzsäure und 200 ccm destilliertes Wasser in gleicher Weise behandelt hat (der obige Wert c).

Berechnung: Da wir $\frac{1}{5}$ l mit $\frac{1}{50}$ Thiosulfatlösung titriert haben, ist es dasselbe, als wenn wir 1 l mit $\frac{1}{10}$ Lösung titriert hätten.

15 ccm Salzsäure hatten c ccm Thiosulfatlösung verbraucht, für 200 ccm Meerwasser mit Salzsäure seien d ccm verbraucht, der Titer der Thiosulfatlösung sei f , dann ist die Alkalinität $= (c-d) \cdot f$ ccm $\frac{1}{10}$ Säure $= (c-d) \cdot f \cdot 1.119$ ccm CO_2 .

Ich halte es immer noch für am besten, die Alkalinität als Kubikzentimeter gasförmiger Kohlensäure anzugeben, die dem Säuresättigungsvermögen eines Liters Wasser entsprechen. Die Zahl ist identisch mit der sogenannten festgebundenen Kohlensäure vieler Wasseranalysen; was mich dazu bewogen hat, werde ich gleich ausführlicher auseinandersetzen, nachdem ich einen neueren Vorschlag von EDWARD A. BIRGE und CHANCEY JUDAY (13) besprochen habe. Sie gehen von der Überlegung aus, daß, wenn in einem Wasser die neutralen Karbonate in saure umgewandelt werden sollen, die doppelte Menge Kohlensäure vorhanden sein muß wie in neutralen Karbonaten. Die Kohlensäure, die diesen entspricht, ist die festgebundene, die den Bikarbonaten äquivalente ist die halbgebundene. Ist mehr als das Doppelte der festgebundenen Kohlensäure vorhanden, so ist die Größe die freie Kohlensäure, was am Doppelten fehlt, ist negative freie Kohlensäure oder Alkalinität. Der Vorschlag ist originell und gestattet sehr schöne, übersichtliche Kurven zu zeichnen, entspricht aber nicht völlig den chemischen Verhältnissen. Man muß die Alkalinität als festgebundene Kohlensäure in Kubikzentimeter gasförmiger Kohlensäure angeben, weil man die Gesamtkohlensäure so angibt und man dabei sofort durch Vergleich dieser beiden Zahlen ohne große Umrechnung den Charakter des Wassers erkennen kann, was bei keinem anderen Verfahren so leicht möglich ist, denn nach dem eben angeführten Vorschlag können Wässer mit sehr verschiedenem Gehalt an kohlensaurem Kalk die gleiche Alkalinität zeigen.

In jedem natürlichen Wasser sind Karbonate enthalten, der Einfachheit halber können wir sie als Kalkkarbonat betrachten. Steht ein solches Wasser mit der freien Atmosphäre in Verbindung, so muß es sich mit ihr, die ca. 3‰ Kohlensäure enthält, ins Gleichgewicht setzen. Das Wasser nimmt aus der Luft Kohlensäure auf

so lange, bis der Kohlensäuredruck im Wasser gleich dem der Luft ist. Hatte das Wasser vorher schon einen Kohlensäuregehalt, der höher war, als diesem Gleichgewichtsdruck entspricht, so muß es Kohlensäure an die Luft abgeben. Bei niedrigen Temperaturen von ca. 0° ist das Gleichgewicht vorhanden, wenn die Gesamtkohlensäure gleich dem Doppelten der festgebundenen Kohlensäure oder der Alkalinität ist. Früher sagte man, es sind im Wasser die Bikarbonate vorhanden. Daß dieses keine sehr zweckmäßige Ausdrucksweise ist, geht schon daraus hervor, daß bei geringer Erhöhung der Temperatur, z. B. auf 15° , die Gesamtkohlensäure nur noch das $1\frac{3}{4}$ -fache der festgebundenen Kohlensäure beträgt im Gleichgewicht.

Das Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre wird durch das Verhältnis Gesamtkohlensäure durch Alkalinität charakterisiert. Dieses Verhältnis wird nun durch biologische oder chemische Vorgänge gestört, z. B. kann durch starkes Pflanzenwachstum die freie und halbgebundene Kohlensäure aufgebraucht werden, so geben BIRGE und JUDAY eine Analyse des Wassers von Big Bitternutlake (Wiskonsin U. S. A.) vom 8. August 1908, Temperatur 24.8° , Gesamtkohlensäure 15.1, Alkalinität 12.6. In den meisten Fällen wird aber das Verhältnis nicht erniedrigt, sondern erhöht, nämlich stets in tiefer liegenden Wasserschichten; dort kann die Kohlensäureproduktion den Konsum übersteigen, so daß es bis zur Bildung der freien Kohlensäure nach alter Auffassung kommt, d. h. der Quotient wird größer als 2. In Meerwasser ist eine erhebliche Überschreitung des Koeffizienten 2 noch nicht bekannt geworden.

Im übrigen wird man gut tun, die alten Begriffe von festgebundener, halbgebundener und freier Kohlensäure ganz aufzugeben, da sie die tatsächlichen Verhältnisse nicht richtig wiedergeben, so ist im Wasser, das sämtlichen kohlensauren Kalk als Bikarbonat gelöst enthalten soll, an der Atmosphäre bei mittleren Temperaturen überhaupt nicht dauernd existenzfähig und im Wasser, dessen Koeffizient zwischen Gesamtkohlensäure und Alkalinität kleiner als 2 ist, muß trotzdem freie Kohlensäure enthalten sein entsprechend der Tension. Man operiert am besten, wenn man nicht mit den Ionenvorstellungen arbeiten will, nur mit den Zahlen Alkalinität, Gesamtkohlensäure und Kohlensäuretension. Am anschaulichsten werden die Verhältnisse bei Verwendung der Ionentheorie(14).

Tension der Kohlensäure.

Es empfiehlt sich, neben den Bestimmungen der Gesamtkohlensäure und Alkalinität häufige Messungen der Kohlensäuretension nach KROGH anzustellen. Da man aus zwei dieser Größen die dritte berechnen kann, hat man eine schöne analytische Kontrolle für richtiges Arbeiten. Die Bestimmung läßt sich leicht und bei

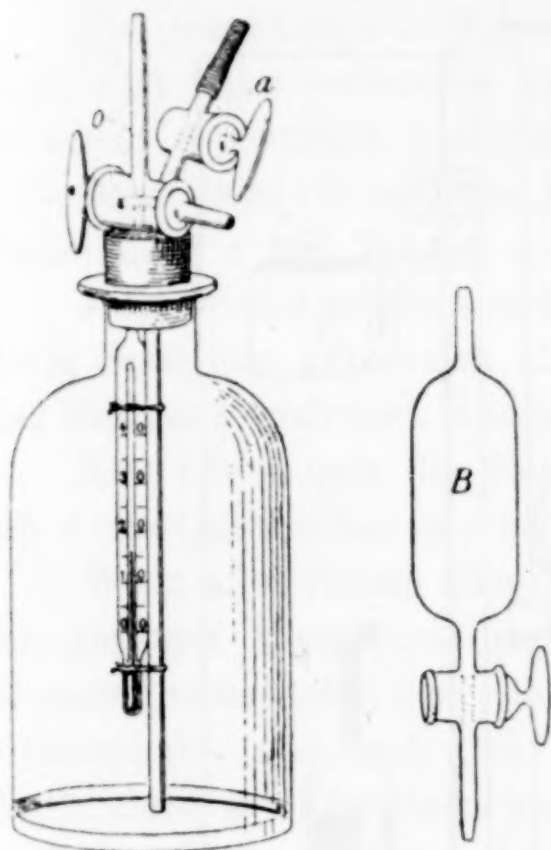


Fig. 7.

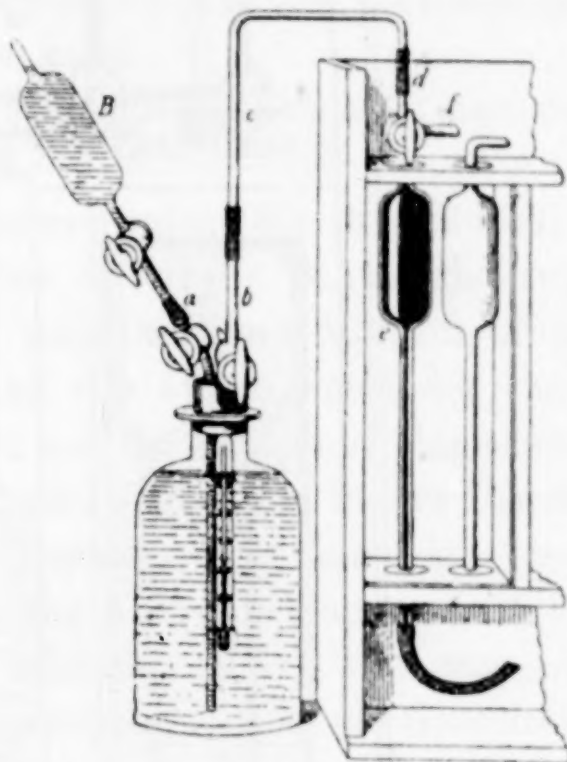


Fig. 8.

Figg. 7, 8 u. 9. Apparat zur Bestimmung der Tension der Kohlensäure nach KROGH. Meddelelser om Groenland. Heft 26.

einiger Übung genau ausführen. Eine größere Flasche, in der sich ein Thermometer befindet, wird mit dem Wasser völlig gefüllt. Darauf saugt man etwas mehr Wasser, als dem Fassungsvermögen des Analysenapparates entspricht, in ein aufgesetztes Glasrohr, schüttelt die Flasche einige Minuten tüchtig und verbindet sie mit dem Luftanalysenapparat nach PETTERSSON, PALMQUIST, SONDÉN, KROGH. Nun saugt man die Luftprobe aus der Flasche in das Meßgefäß. Dort wird die Kohlensäure in bekannter Weise bestimmt. Der gleiche Apparat dient zur Messung der Kohlensäuretension in der Luft. Ich lasse die genaue Beschreibung nach KROGH folgen (15).

Die Flasche Fig. 7 und 8 ist mit einem Gummistopfen versehen, durch den zwei Glasröhren gehen. Eine dieser Röhren *a* reicht fast bis zum Boden; an ihr ist das Thermometer befestigt. Das obere Ende ist mit einem gewöhnlichen Glashahn versehen, an

den ein kurzes Stück Gummischlauch angesetzt ist. Eine Glasröhre *B*, ungefähr 15 ccm mehr fassend als die Gasbürette des Analysenapparates und ebenfalls mit einem Glashahn versehen, kann durch das erwähnte Stück Gummischlauch mit der Flasche ver-

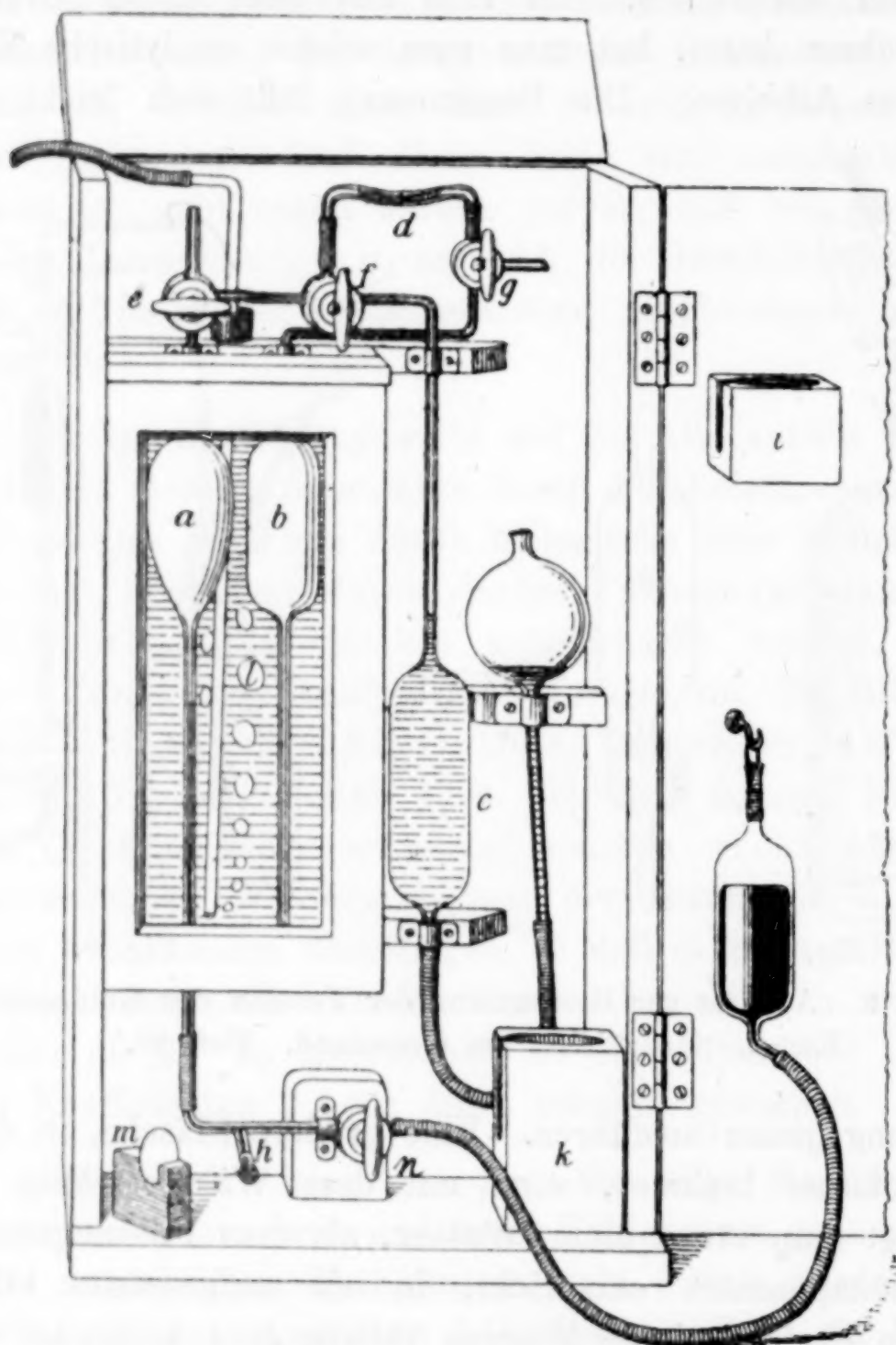


Fig. 9.

bunden werden. Die zweite Röhre *b* ist kurz und eng und mit einem Schwanzhahn versehen.

Um Luft in die Flasche zu bekommen, werden alle Hähne geöffnet und Wasser wird durch *a* nach *B* gesaugt. Es wird durch *b* durch reine atmosphärische Luft ersetzt. Dann werden die Hähne geschlossen, *B* wird abgenommen, das Thermometer abgelesen, und die Flasche wird während einer Minute heftig geschüttelt. Darauf

wird der Hahn *b* für einen Moment geöffnet, um den Druck in der Flasche mit der atmosphärischen Luft auszugleichen. Dann schließt man ihn und wiederholt das Schütteln 1 Minute lang. Die Wassertemperatur soll sich während des Schüttelns nicht um mehr als $\frac{1}{4}^{\circ}$ ändern und auch die Temperatur des Rohres *B* nicht. Nach Beendigung des Schüttelns wird die Flasche mit *B* und dem Analysenapparat verbunden. Die Handhabung geschieht auf folgende Weise.

Die Gasbürette *e* (Fig. 8) wird mit Quecksilber gefüllt. Das Rohr *c* ist mit *a* verbunden und so aufgestellt, daß die Verbindung *d* in einem Augenblick befestigt werden kann.

Dann wird *B* mit der Flasche verbunden, nachdem man den Raum über *a* mit Wasser gefüllt hat.

Jetzt wird *a* geöffnet und die Wassertropfen, die in das Rohr *b* beim Schütteln gekommen sind, werden durch die Schwanzbohrung des Hahnes *b* gedrückt, dadurch, daß man ihn einen Moment öffnet.

Nun öffnet man die Hauptbohrung von *b* und verbindet rasch bei *d*, das Quecksilber in *e* wird gesenkt und die Luftprobe eingesogen.

Wenn alles richtig ausgeführt ist, wird schließlich in der Bürette ein geringer Überdruck herrschen. Deshalb setzt man sie einen Moment vermittelst der Schwanzbohrung *b* in Verbindung mit der Atmosphäre, ehe man den Hahn *f* schließt. Jetzt löst man die Verbindung *d*. Für einen kurzen Augenblick werden die Gasbürette und das Kompensationsrohr mit Außenluft in Verbindung gesetzt, dann schließt man die Hähne und stellt die Verbindung mit dem Index her, durch Drehen der Schraube *h* bei geschlossenem Hahn *n* stellt man den Index auf 0 und liest den Stand des Quecksilbers ab. Darauf wird die Luft in die Absorptionspipette gedrückt, nachdem man vorher die Wege zum Index *d* (Fig. 9) geschlossen hatte. Nach einigen Minuten saugt man die Luft wieder nach *a*, schließt *n* und wartet bis sich die Temperatur wieder ausgeglichen hat. Man verbindet nun wieder mit dem Index, den man durch Drehen der Schraube *h* auf 0 bringt. Die Differenz des jetzigen Standes des Quecksilbers mit dem ersten gibt die Tension der Kohlensäure.

Literatur.

- 1) BRENNKE, Forschungsreise „S. M. S. Planet“, Bd. 3, Oceanographie.
- 2) RUPPIN, Umpkippthermometer als Tiefenmesser. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, Abt. Kiel, N. F., Bd. 9, S. 182.
- 3) Publication de Circonstance Nr. 55.
- 4) *Nyt Magazin. f. Naturvidenskab* 39, Heft 3.
- 5) CARL ZEISS, Jena, Interferometer für Gase und Wasser, Meß. 245.

- 6) *Chem.-Ztg.* 1910, Nr. 135.
- 7) *Scott. Geogr. Mag.* 1894, p. 295.
- 8) KÖNIG, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl.
- 9) Verhandeligen Uit het Rijksinstitut voor Het Onderzoek der Zee, II. Teil. 1907/8, 3.
- 10) *Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg* 9 (1910).
- 11) Publications de Circonstance Nr. 60.
- 12) HOPPE-SEYLER'S *Zeitschr. f. phys. Chem.* 69, S. 421.
- 13) The Inland lakes of Wisconsin, the dissolved Gases of the Water and their Biological Significance, by EDWARD A. BIRGE and CHANCEY JUDAY. Wisconsin Geological and Natural History Survey.
- 14) *Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, Abt. Kiel, N. F., 11, S. 279.
- 15) *Meddelelser om Groenland* 26, S. 333.

Kiel, Institut f. intern. Meeresforschung hydrogr. Abtlg.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1912.

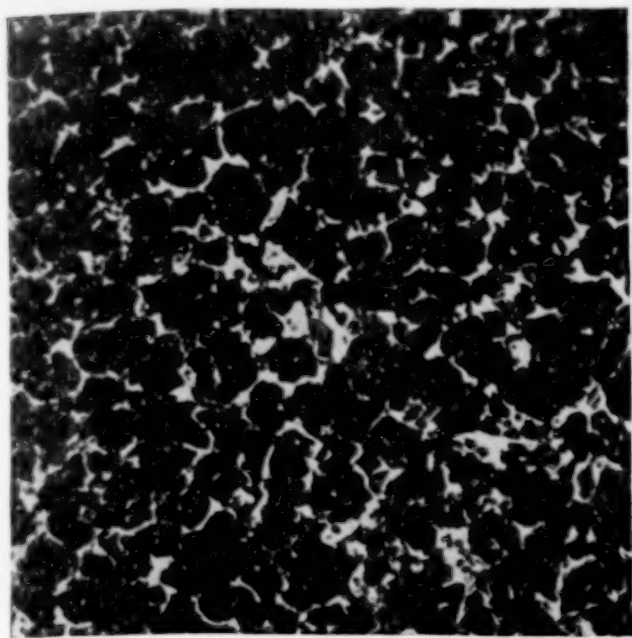


Fig. 1. 7.76 Atom-% Al + 92.24 Atom-% Ce.
68× Vergr.

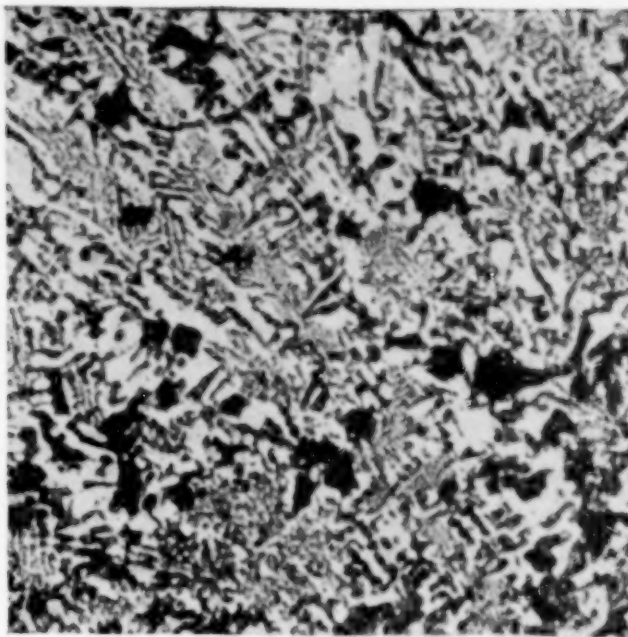


Fig. 2. 14.60 Atom-% Al + 85.40 Atom-% Ce.
68× Vergr.

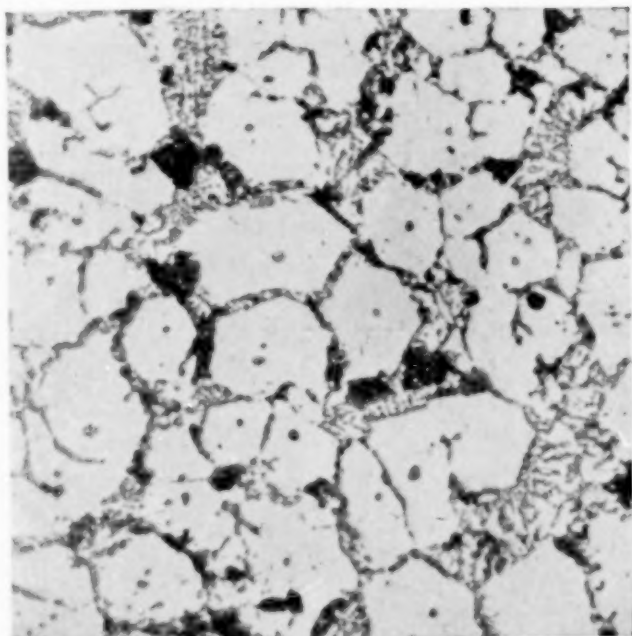


Fig. 3. 22.45 Atom-% Al + 77.55 Atom-% Ce.
68× Vergr.

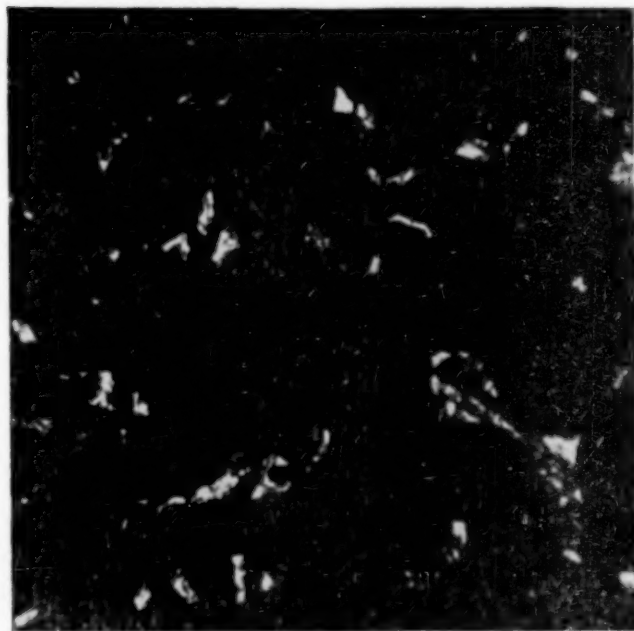


Fig. 4. 26.13 Atom-% Al + 73.87 Atom-% Ce.
180× Vergr.

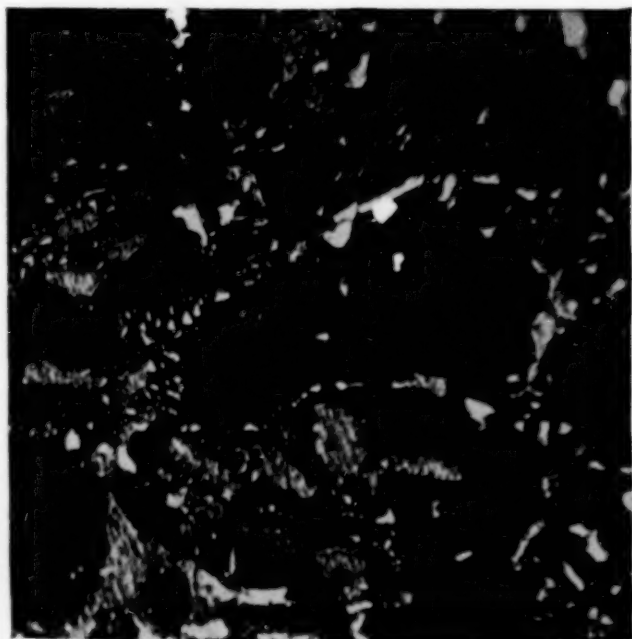


Fig. 5. 26.77 Atom-% Al + 73.23 Atom-% Ce.
180× Vergr.

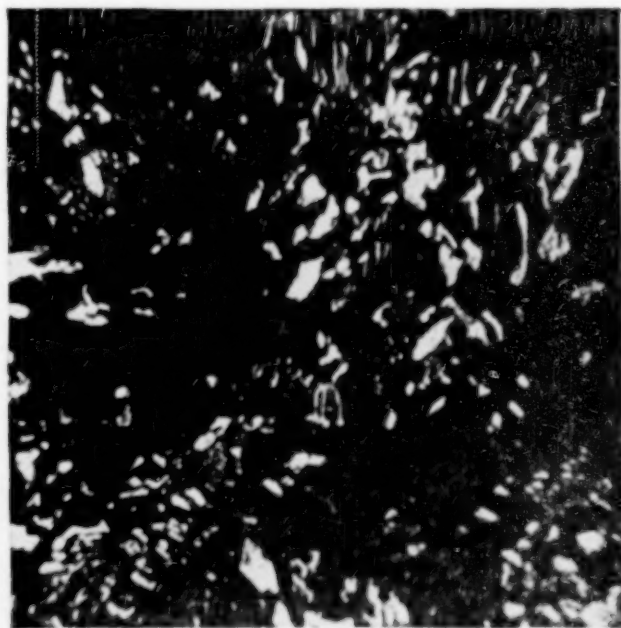
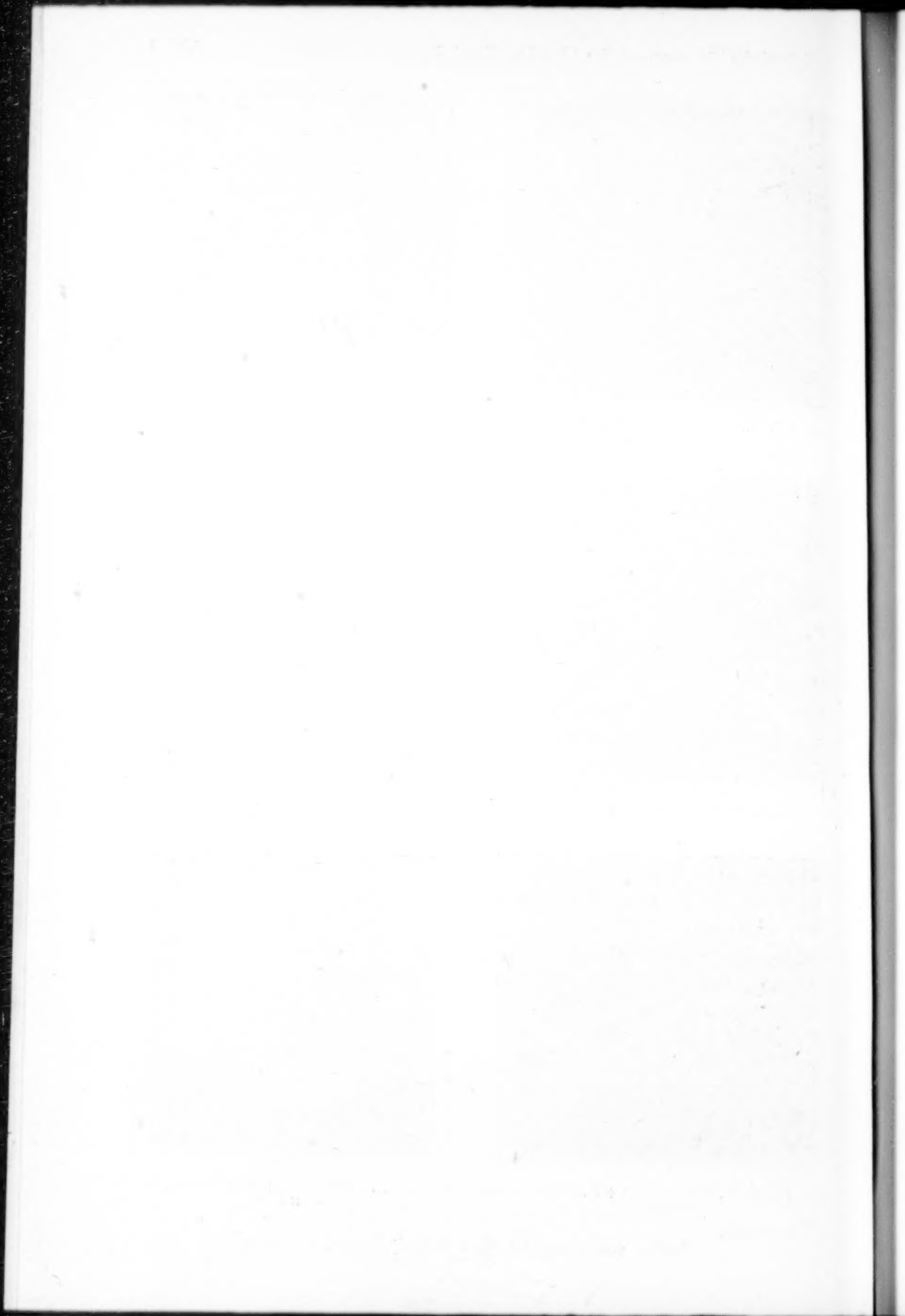


Fig. 6. 27.72 Atom-% Al + 72.28 Atom-% Ce.
180× Vergr.

R. VOGEL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



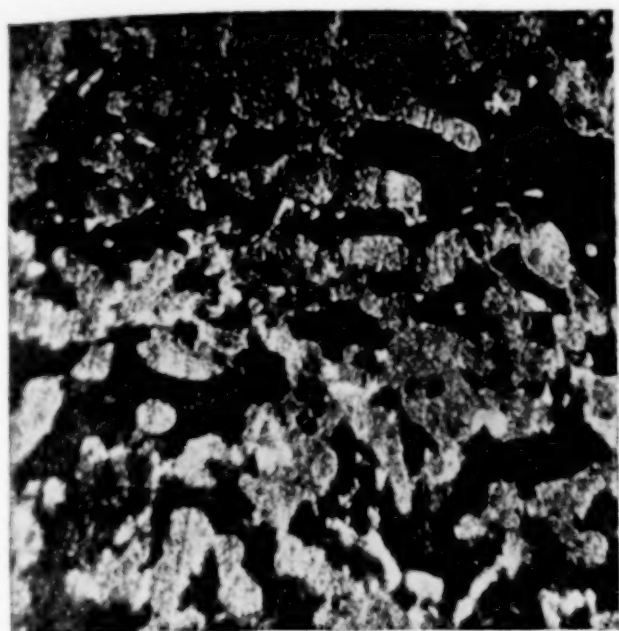


Fig. 7. 29.25 Atom-% Al + 70.75 Atom-% Ce.
180× Vergr.



Fig. 8. 29.25 Atom-% Al + 70.75 Atom-% Ce.
180× Vergr.



Fig. 9. 32.46 Atom-% Al + 67.54 Atom-% Ce.
30× Vergr.



Fig. 10. 38.05 Atom-% Al + 61.95 Atom-% Ce.
180× Vergr.

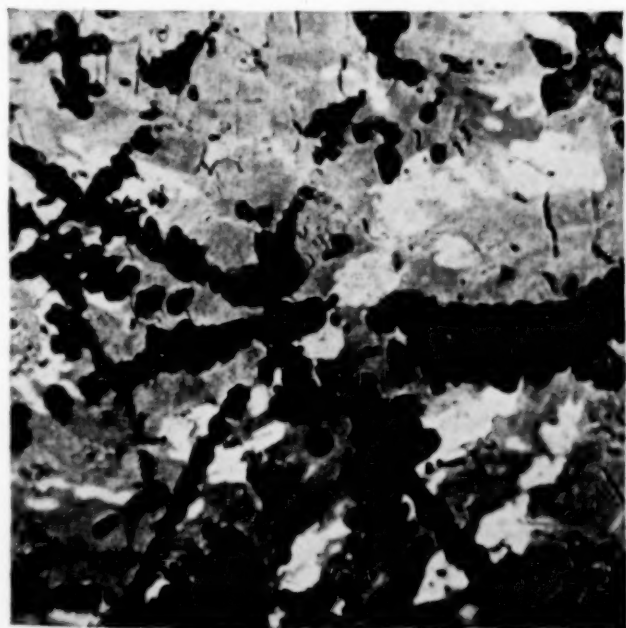


Fig. 11. 51.27 Atom-% Al + 48.73 Atom-% Ce.
68× Vergr. (im Kohlerohr dargestellt).



Fig. 12. 51.27 Atom-% Al + 48.73 Atom-% Ce.
68× Vergr.

R. VOGEL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

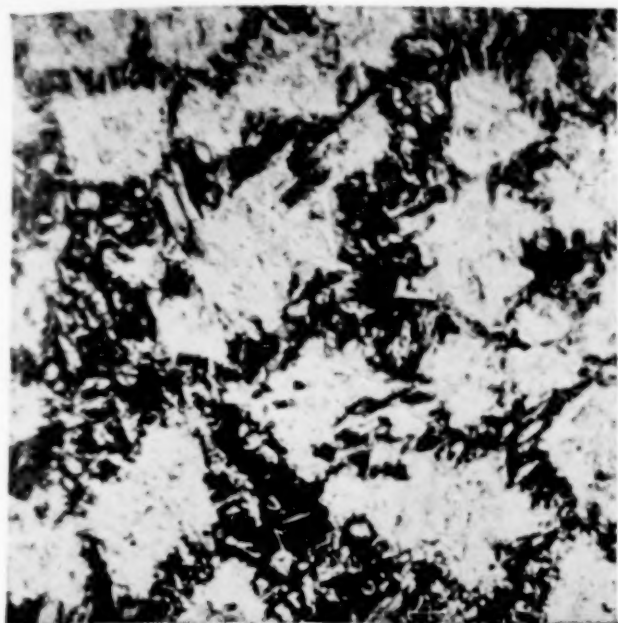


Fig. 13. 51.27 Atom-% Al + 48.73 Atom-% Ce.
30× Vergr.



Fig. 14. 54.01 Atom-% Al + 45.99 Atom-% Ce.
30× Vergr.

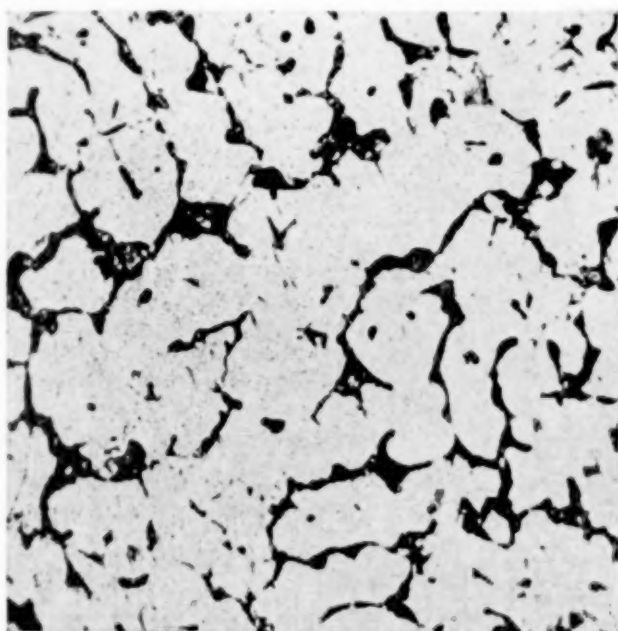


Fig. 15. 60.88 Atom-% Al + 39.12 Atom-% Ce.
68× Vergr.

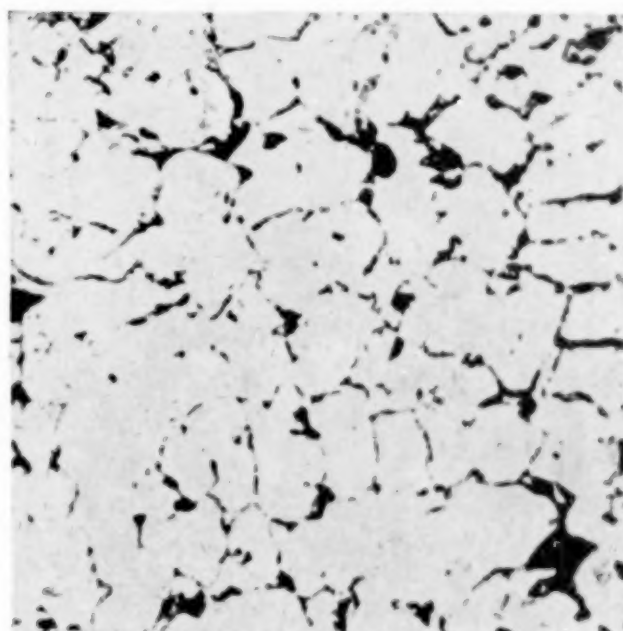


Fig. 16. 64.87 Atom-% Al + 35.13 Atom-% Ce.
68× Vergr.

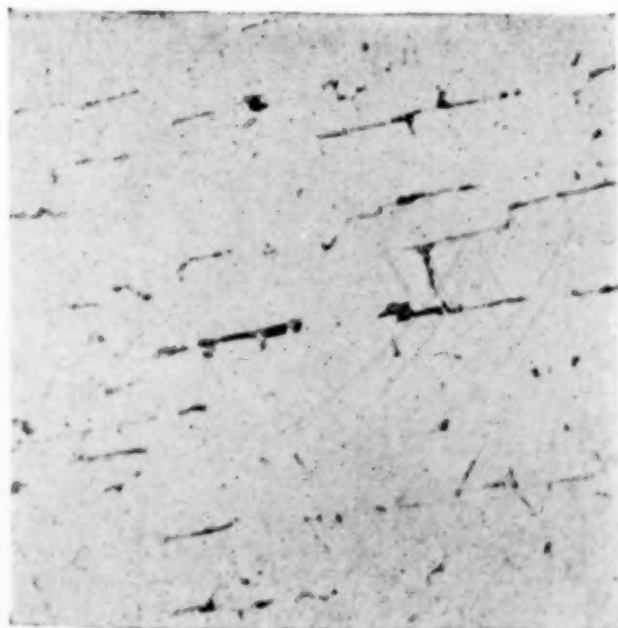


Fig. 17. 80.99 Atom-% Al + 19.01 Atom-% Ce.
68× Vergr.

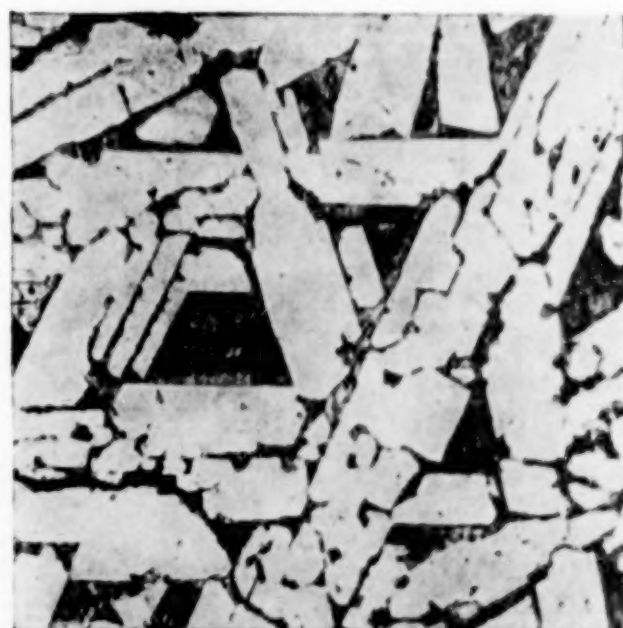
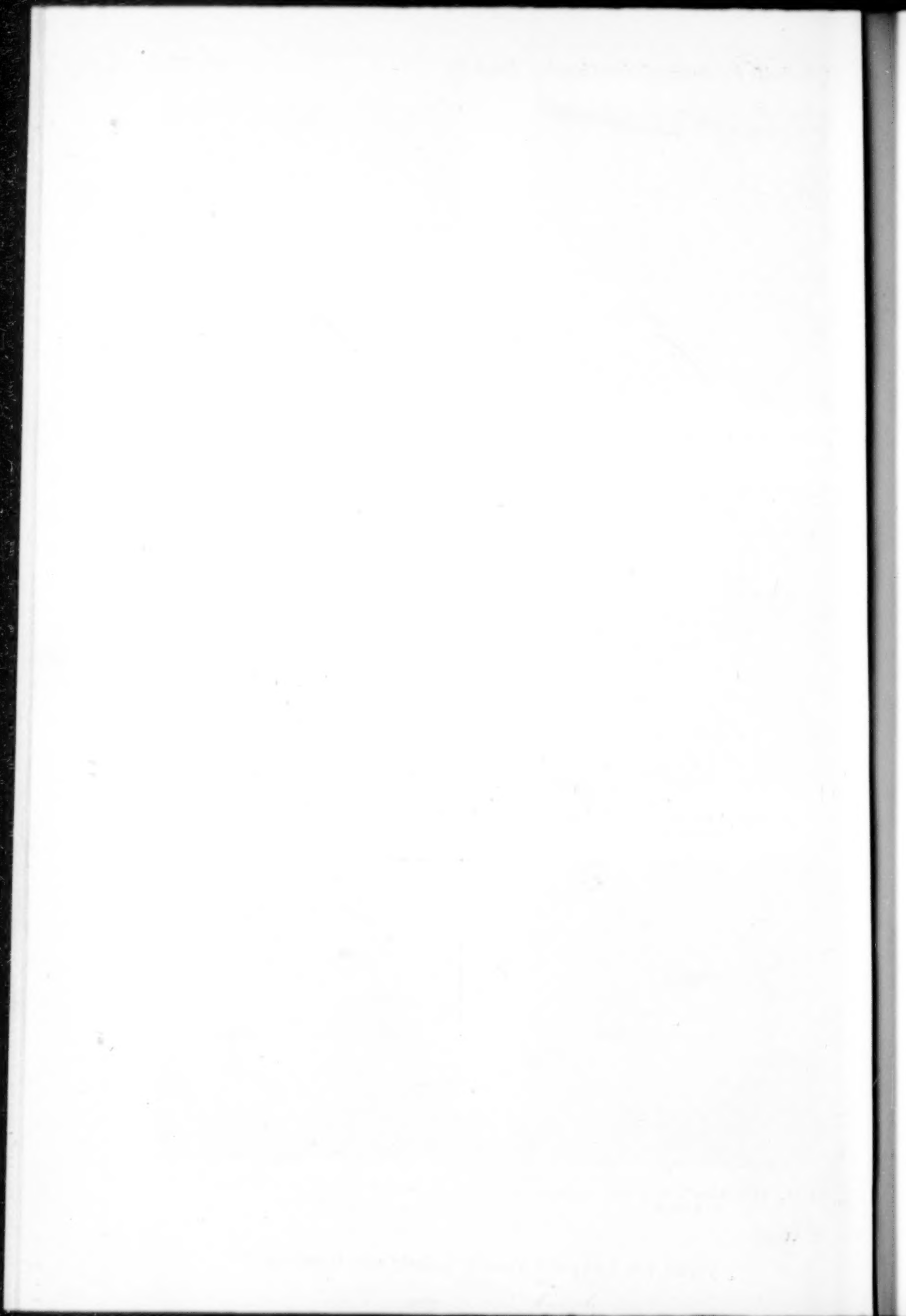


Fig. 18. 89.28 Atom-% Al + 10.72 Atom-% Ce.
68× Vergr.

R. VOGEL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. LXXX.

Über die Legierungen des Palladiums mit Antimon.

Von

W. SANDER.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über die Beziehungen des Palladiums zu anderen Metallen liegt eine Reihe von Arbeiten von RUER¹ vor, der die Systeme Palladium—Blei, Palladium—Gold, Palladium—Silber u. Palladium—Kupfer systematisch untersucht hat. Nur das System Palladium—Blei weist Verbindungen auf, während mit Kupfer, Silber und Gold das Palladium eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen liefert. Kupfer, Silber und Gold gehören zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne; somit wird die von TAMMANN² über die Reaktionsfähigkeit der Metalle angegebene Regel gut bestätigt.

Über die Beziehungen des Palladiums zu Antimon liegen meines Wissens keine systematischen Untersuchungen vor. Die einzigen Angaben darüber in der Literatur stammen von FISCHER und ROESSLER. Nach FISCHER³ verbinden sich Palladium und Antimon unter Feuererscheinung zu einer schmelzbaren spröden Verbindung. ROESSLER⁴ wiederholte den Versuch von Fischer und schreibt der entstandenen Verbindung die Formel PdSb_2 zu.

Für meine Untersuchungen verwendete ich chemisch reines Antimon von Kahlbaum und chemisch reines Palladium von Heraeus in Drahtform von 1 mm Dicke. Die Metalle wurden im elektrischen Schmelzofen in Berliner Porzellanrohren zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurven mit einem Thermoelement aus Platin-Platin-Rhodium, das mit Blei, Antimon und Nickel geeicht war, aufgenommen. Zur Vermeidung von Oxydation der Metalle wurde in

¹ Z. anorg. Chem. 51, 223. 315. 391; 52, 345.

² Z. anorg. Chem. 49, 113; 55, 289.

³ Gmelin Kraut 2, 1252.

⁴ Z. anorg. Chem. 9, 69.

das Schmelzrohr während des Schmelzens und der Abkühlung ein langsamer Strom von trockenem Stickstoff eingeleitet. Da die spezifischen Gewichte der beiden Metalle sehr verschieden sind, arbeitete ich bei einem konstanten Volumen der Reguli von 2 ccm. Zum Schluß der Untersuchung sah ich mich jedoch genötigt, bei den Konzentrationen zwischen 65 und 80 % Palladium das Volumen der Reguli auf ca. 1.2—1.5 ccm zu reduzieren, weil mir nur eine begrenzte Menge von Palladium zur Verfügung stand. Auch wurden aus ökonomischen Gründen die palladiumreichen Legierungen auf die Weise hergestellt, daß zu der von mir hergestellten palladiumreichsten Legierung von 92 % Pd sukzessive Antimon hinzugefügt wurde. Der Antimonabbrand war nur sehr gering, wie aus dem Gewicht der Reguli nach dem Schmelzen zu ersehen war. Der Abbrand des Antimons nahm mit steigendem Palladiumgehalte nicht merklich zu. Er betrug jedenfalls nicht mehr wie 1 % Sb.

Das Antimon neigt sehr stark zu Unterkühlungen. Bei der Ausarbeitung des vorliegenden Diagrammes machte sich dieser Umstand öfters störend bemerkbar. In einigen Fällen betrugen sie 40—50°. Die mit Unterkühlungen abgelesenen Temperaturen der primären Ausscheidungen und der Eutektika sind in der nachfolgenden Tabelle mit Sternchen gekennzeichnet.

Der Schmelzpunkt des Palladiums wurde nicht bestimmt, sondern nach NERNST und v. WARTENBERG¹ zu 1541° angenommen.

Durch Zusatz von Palladium wird der Schmelzpunkt des Antimons erniedrigt. Das Maximum der eutektischen Zeitdauern bei 586° liegt bei 9.5 % Pd. Die Kurve *AC* der primären Ausscheidung von Antimon müßte bei dem eutektischen Punkte *C* die Kurve *CD* schneiden. Da aber Antimon sich aus den Schmelzen zwischen 0 und 9.5 % Pd mit Unterkühlungen ausscheidet, so wurden die Punkte der primären Ausscheidung etwas unterhalb der Kurve *AC* gefunden. Auf der Kurve *CD* zwischen 9.5 und 30 % Pd scheidet sich primär die Verbindung Sb_2Pd aus.

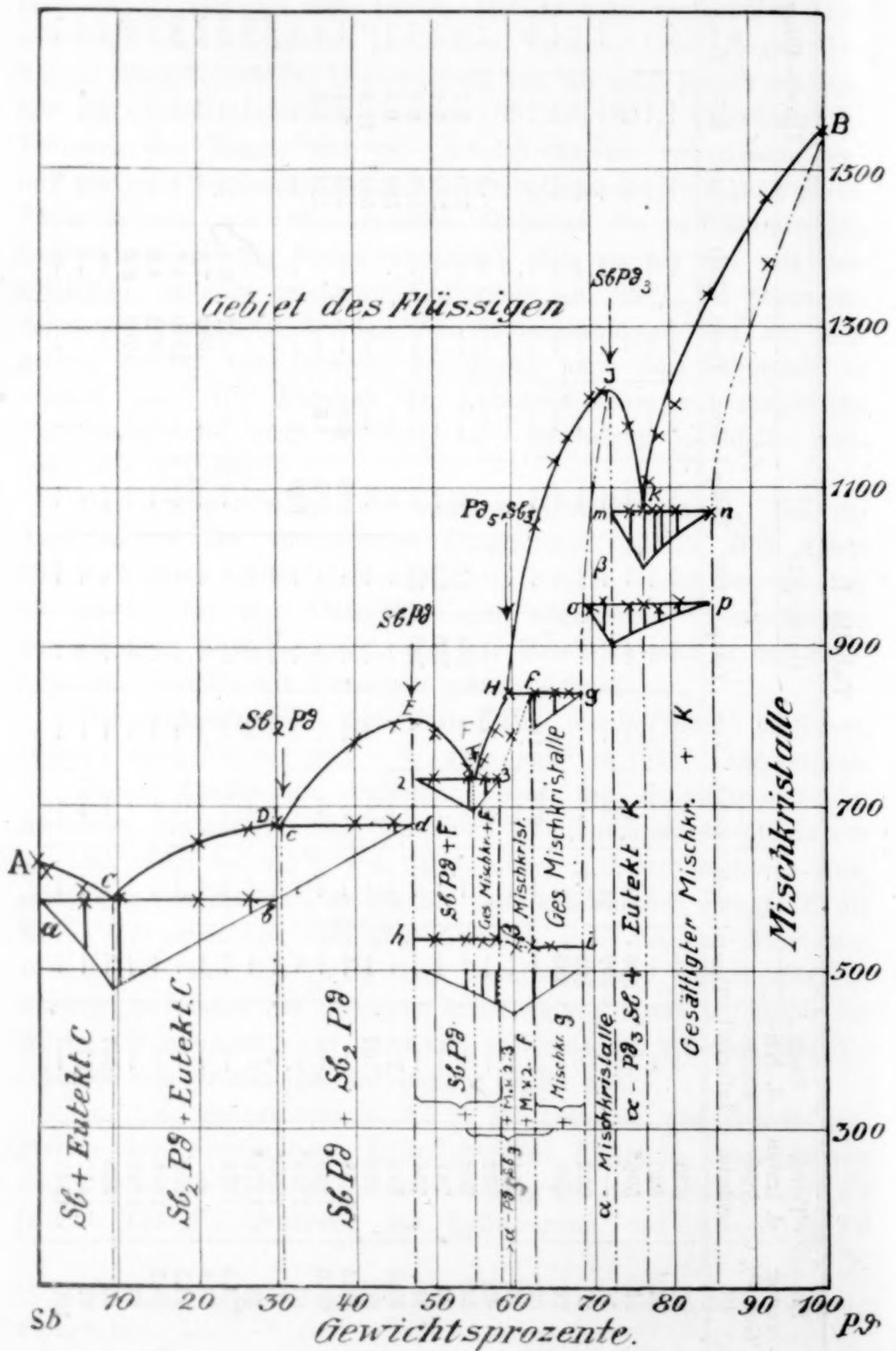
Die Legierungen von 0—9.5 % Pd bestehen aus primär ausgeschiedenen abgerundeten Kristalliten des Antimons, umgeben von einem Eutektikum, bestehend aus Antimon und der Verbindung Sb_2Pd (Fig. 1, Taf. IV), während die Legierungen von 9.5—30 % Pd

¹ Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, 8. Jahrgang, 1906, S. 48.

Tabelle 1.

Ein- gewog. Gew.-% Pd	Temp. d. ersten Aus- scheid.	Ende d. Kri- stallis.- Intervall.	Haltepunkt						Umwandlung							
			a b		c d		r s		f g		m n		h i		o p	
			Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	620	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	598*	—	586	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	590	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	652	—	585*	7.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	668	—	585*	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	676	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	774	—	—	—	675	5.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	802	—	—	—	680	1.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	788	—	—	—	—	—	734	2.3	—	—	—	—	530	2.7	—	—
54	741	—	—	—	—	—	733	6.4	—	—	—	—	532	5.2	—	—
56	754	—	—	—	—	—	722	3.0	—	—	—	—	527	6.7	—	—
57.5	792	735	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	532	8.0	—	—
60	838	787	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	523*	11.8	—	—
62.4	1053	—	—	—	—	—	—	—	839	4.0	—	—	524	8.1	—	—
65.5	1129*	—	—	—	—	—	—	—	839	1.5	—	—	524	4.0	—	—
67	1159*	—	—	—	—	—	—	—	839	1	—	—	—	—	—	—
70	1209*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	940	1.0
72	1218*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	965	3.0
74.5	1175	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	944	2.3
76.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	954	1.5
77.5	1108	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	946	1.5
78.5	1161	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	944	1.4
81	1197	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	950	0.8
85	1339	1067	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	1457	1379	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	1541	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

aus den primär ausgeschiedenen, in großen Kristalliten erstarrenden Verbindung Sb_2Pd , umgeben von demselben Eutektikum, besteht



(Fig. 2, Taf. IV). Der Regulus mit 10 % Pd enthält in seiner eutektischen Grundmasse sehr geringe Mengen der primär ausgeschiedenen Verbindung Sb_2Pd .

Mit steigendem Gehalt an Palladium wächst die primär ausgeschiedene Menge Sb_2Pd . Die Legierung mit 30 % Pd besteht fast nur aus den Kristalliten der Verbindung Sb_2Pd , zwischen denen sich etwas breitere Streifen des Eutektikums *C* finden. Der Verbindung Sb_2Pd entspricht 30.7 % Pd, während in dem Regulus mit 30 % Pd noch eine geringe Menge des Eutektikums gefunden wurde. Aus der Abhängigkeit der Menge der Kristallite Sb_2Pd von dem Palladiumgehalt der Legierung ist also zu schließen, daß ein Regulus, der etwas über 30 % Pd enthält, nur aus Kristalliten der Verbindung Sb_2Pd bestehen würde. Die Zeitdauer der Kristallisation des Eutektikums *C* wird bei 30.7 % Pd Null.

Weiterer Zusatz von Palladium erhöht den Schmelzpunkt bis 805° (*E*), worauf weitere Mengen Palladium ihn wieder bis 733° erniedrigen. Längs der Kurve *DE* scheidet sich als primäres Element die neue Verbindung SbPd aus, wobei von 30—47 % Pd als sekundäres Element die Verbindung Sb_2Pd auskristallisiert. Daß in diesem Falle die Kurve *DE* auf den maximalen Punkt der Kurve *CD* trifft, ist aus folgender Tatsache zu entnehmen: Nach Ausscheidung von SbPd wird diese Kristallart von einem einheitlichen Strukturelement, der Verbindung Sb_2Pd , nicht von einem Eutektikum umgeben (Fig. 3, Taf. IV). Längs der Kurve *EF* kristallisiert die Verbindung SbPd , wobei als sekundäres Element das Eutektikum *F* (733°) sich ausscheidet. Die Formel der Verbindung SbPd wird durch folgende Umstände erwiesen:

1. Die Kurve *DEF* weist bei 805° und 47 % Pd ein Maximum auf.
2. Die Haltezeiten auf der eutektischen Horizontale *cd* werden bei 47 % Pd Null.
3. Die Haltezeiten auf der eutektischen Horizontale *rs* und
4. die Haltezeiten auf der Umwandlungshorizontale *hi* werden bei 47 % Pd Null. Der Formel der Verbindung SbPd entspricht 46.98 % Pd.

Im Konzentrationsgebiet der Legierungen mit 47—72 % Pd finden wir ziemlich komplizierte Verhältnisse, die sich aber auf Grundlage der thermischen und mikroskopischen Untersuchung aufklären lassen. Die palladiumreichste Legierung SbPd_3 , auf die wir

noch später zurückkommen werden, zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt aus (1220°). Außerdem bildet sie mit Sb eine Mischkristallreihe, die von 72.5—68.5 % Pd reicht. Diese Mischkristalle scheiden sich bei den Temperaturen der Kurve JH aus den Schmelzen aus. Ihnen folgt eine weitere Reihe von Mischkristallen, deren Zusammensetzung sich zwischen 57.5 und 61.5 % Pd ändert. Bei 839° vollzieht sich zwischen dem bei höheren Temperaturen gebildeten Mischkristall g und der Schmelze H die Bildung des Mischkristalles f nach der Reaktionsgleichung $g + H \rightleftharpoons f$. Entsprechend dieser Reaktion müßte man bei Konzentrationen zwischen den Punkten g und f Haltepunkte bei 839° und zwischen den Punkten f und H Intervalle finden. Diesen Anforderungen entsprechen auch die Beobachtungen, denn es sind auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 62.4, 65.5 und 67 % Pd bei 839° in der Tat Haltepunkte, während auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 60 % Pd ein Kristallisationsintervall von etwa 50° gefunden wurde. Der Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles f würde nach G. TAMMANN¹ ein Maximum der Haltezeiten bei f entsprechen. Den Beweis hierfür könnte man nur erbringen, wenn man in dem betreffenden Gebiet über mehr Abkühlungskurven verfügen würde, als ich sie aufgenommen habe. Doch kann man auch ohne Ausführung dieser Bestimmungen die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles f ziemlich angenähert in folgender Weise bestimmen. Der Punkt s ist festgelegt; ziehen wir durch das Ende des Kristallisationsintervalles der Legierung mit 60 % Pd eine Gerade, so findet man den Punkt f bei ungefähr 61.5 % Pd. Die Ursache der zwischen den Punkten f und g (61.5 resp. 68.5 % Pd) festgestellten Mischungslücke kann sehr wohl in der Existenz einer Verbindung, der man die Formel Pd_6Sb_3 zuzuschreiben hätte, gesucht werden. Diese Verbindung mit 59.6 % Pd würde dann imstande sein, einerseits Palladium bis zu 61.5 % und andererseits Antimon bis zu 57.5 % Pd (s) aufzunehmen. Die Mischkristalle der Reihe fs (61.5 resp. 57.5 % Pd) scheiden sich auf der Kurve HF des Beginnes der Kristallisation aus, und ihre Zusammensetzung ist durch die Linie fs gegeben. Bei 733° bildet der gesättigte Mischkristall s mit der Verbindung $PdSb$ das Eutektikum F .

Zwischen 532 und 525° finden sich auf den Abkühlungskurven

¹ Z. anorg. Chem. 47, 305 und 311.

der Legierungen von 47—68.5 % Pd noch Haltepunkte, deren Zeitdauer sich in der Weise ändert, daß dieselben ein Maximum bei 60 % Pd haben und ihre Zeitdauer bei 47 resp. 68.5 % Pd verschwinden. Diese Haltepunkte liegen nicht bei ein und derselben Temperatur, sondern von 57.5—50 % Pd bei etwas höheren Temperaturen, als zwischen 60 und 65 % Pd. Die Änderung der Struktur der Legierungen durch diese thermischen Effekte ist eine sehr auffallende. Die aus der Schmelze gebildeten großen polyedrischen Kristallite der Legierung mit 60 % Pd zerfallen bei 523° in eine Reihe, mit konzentrierter Salpetersäure abwechselnd hell und dunkel gefärbter Lamellen. Nach dieser Umwandlung besitzt das Kristallkonglomerat eine große Spaltbarkeit, welche der bei 780° abgeschreckten Legierung fehlt. Vergleicht man Fig. 5, Taf. IV, welche die mit konzentrierter Salpetersäure geätzte Schlifffläche der nach Kristallisation langsam auf Zimmertemperatur abgekühlten Legierung darstellt, mit der Schlifffläche des auf 780° eine halbe Stunde lang erhitzten und in kaltem Wasser abgeschreckten Regulus (Fig. 4, Taf. IV) derselben Konzentration (60 % Pd), so sieht man, daß die großen Polyeder der abgeschreckten Legierung, bei der die Umwandlung bei 523° übersprungen war, in sich homogen sind. Auf ihrer geätzten Schlifffläche ist nur eine Riffelung zu bemerken, während bei der langsam gekühlten Legierung (Fig. 5, Taf. IV) ein Zerfall durch die Umwandlung bei 523°, in Lamellen, die sich abwechselnd hell und dunkel ätzen, eingetreten ist. In den palladiumreicheren Legierungen bis 68.5 % Pd umgibt dieses merkwürdige Strukturelement die Kristalle der Verbindung SbPd_3 . Es scheint, daß die hellen Lamellen dieses Strukturelementes, die auf Fig. 7, Taf. IV nicht zu erkennen sind, mit zunehmendem Palladiumgehalt sich auf Kosten der dunklen Lamellen verdicken. In den Legierungen, die weniger als 57.5 % Pd enthalten, ist das lamellare Strukturelement primär ausgeschieden und vom Eutektikum *F* umgeben. Die lamellare Struktur dieses Elementes ist auf den Schliffen noch zu erkennen, wenn auch lange nicht so schön wie auf dem Schliff mit 60 % Pd. Die helleren Lamellen in diesem Strukturelement sind als die Verbindung Pd_5Sb_3 anzusprechen, während die dunklen Lamellen der Verbindung SbPd entsprechen. Aus dem Diagramm (Fig. 1) erhält man eine Übersicht über die Reaktionen, welche sich in dem Gebiet von 47—68.5 % Pd in der Nähe der Temperatur 525° abspielen. Der Mischkristall, dessen Zusammensetzung der Formel Pd_5Sb_3 entspricht, soll ohne Konzen-

trationsänderung aus der β - in die α -Form übergehen. Die etwas palladiumreicheren Mischkristalle sollten bei Temperaturen, die mit steigendem Palladiumgehalte etwas sinken, sich in α -Pd₅Sb₃ und den gesättigten Mischkristall *i*, dessen Konzentration mit der von *g* übereinstimmt, spalten. Dementsprechend würden in der Legierung mit 60 % Pd (Fig. 5, Taf. IV) die hellen feinen Lamellen dem gesättigten Mischkristall *i* entsprechen, während die grauen Lamellen α -Pd₅Sb₃ entsprechen würden. In den Legierungen, die weniger Pd als Pd₅Sb₃ entspricht, enthalten, steigt mit abnehmendem Pd-Gehalt die Temperatur der Haltepunkte ein wenig, bis die Konzentration des gesättigten Mischkristalles *s* erreicht ist. Die Mischkristalle von der Zusammensetzung des Punktes *s* bis zur Zusammensetzung Pd₅Sb₃ würden sich zuerst in α -Pd₅Sb₃ und die Verbindung PdSb spalten. Zu dieser Annahme zwingt uns die Tatsache, daß bei den angegebenen Temperaturen immer ein Haltepunkt und nicht zuerst ein Intervall und ein sich daran schließender Haltepunkt gefunden wurde.

Dieselbe Reaktion hätte man naturgemäß in allen Legierungen zwischen *h* und *s*, welche den gesättigten Mischkristall *s* enthalten, zu erwarten. Die Struktur dieser Legierungen (Fig. 6, Taf. IV), welche den ursprünglich gesättigten Mischkristall *s* enthalten, scheint dieser Annahme nicht zu widersprechen, denn der gesättigte Mischkristall besteht nach der Umwandlung zu einem Fünftel aus dunklen (braunen) Lamellen der Verbindung PdSb und zu vier Fünfteln aus α -Pd₅Sb₃.

Man übersieht, daß diese Annahmen über die Art und Weise der besprochenen Umwandlung der festgestellten Abhängigkeit der Größe des thermischen Effektes bei 525° von der Konzentration nicht widersprechen.

Betreffs der palladiumreichen Verbindung, die 72.6 % Pd enthält, ist folgendes zu bemerken. Die Formel der Verbindung Pd₃Sb wird durch folgende Tatsachen festgestellt: die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1070° läßt sich bei 72.5 % Pd zu Null extrapolieren, und die Zeitdauer der Umwandlung von β -Pd₃Sb in α -Pd₃Sb hat ihr Maximum, der Extrapolation nach zu urteilen, bei 72.5 % Pd, während der Formel 72.6 % Pd entsprechen. Die Kurve *JK* gibt uns den Beginn der Kristallisation von β -Pd₃Sb an. Diese Verbindung kristallisiert in abgerundeten Kristalliten, die durch Königswasser schwach geätzt werden (Fig. 8, Taf. IV). Ihre abgerundeten Kristallite sind von einer dunklen Zone und dann

vom Eutektikum K umgeben. Diese dunkle Zone ist offenbar dadurch entstanden, daß sich die Verbindung SbPd_3 in der Nähe ihrer Kristallite nicht in der eutektischen Grundmasse selbst, sondern in ihren schon vorhandenen Kristalliten abscheidet. Das Eutektikum K besteht aus den hellen Partikeln SbPd_3 und dem gesättigten Mischkristall n mit 85 % Pd. Die palladiumreichen Mischkristalle beginnen sich aus den betreffenden Schmelzen längs der Kurve BK auszuscheiden. Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles n bestimmt sich aus den Haltezeiten der eutektischen Kristallisation und aus denen der Umwandlung der α - in die β -Form zu ca. 85 % Pd. Aus den Schmelzen von 76.5—85 % Pd kristallisieren zuerst Mischkristalle und darauf das Eutektikum K , aus den Schmelzen mit mehr als 85 % Pd ein homogener Mischkristall.

Vergleicht man Fig. 8 und 9, Taf. IV, deren Schliffe beide mit Königswasser geätzt wurden, so sieht man, daß der Mischkristall n stärker geätzt wird, als die Verbindung Pd_3Sb . Wir scheinen hier den seltenen Fall zu haben, daß die Verbindung edler ist, als die metallische Komponente.

Betreffs der Verarbeitungsfähigkeit der Pd—Sb-Legierungen läßt sich sagen, daß die Verbindungen und Konglomerate bis 72 % Pd sehr spröde sind, was auch in geringerem Maße für den Mischkristall mit 85 % Pd zutrifft. Besonders zeichnen sich durch Sprödigkeit die Mischkristalle der Verbindung Pd_3Sb zwischen 72.5 und 68.5 % Pd aus.

Betreffs der Mischungsfähigkeit im kristallisierten Zustande des Palladiums mit Antimon bestätigt sich die Regel von G. TAMMANN. Während Antimon keine merklichen Mengen von Palladium zu lösen vermag, vermögen die Kristalle des so sehr viel höher schmelzenden Palladiums bis zu 15 % Antimon aufzunehmen.

Entsprechend der Regel, daß Elemente einer natürlichen Gruppe mit einem beliebigen anderen Elemente entweder keine Verbindungen oder solche bilden, hatte man, da nach LOSSEW¹ Nickel und Antimon die Verbindungen NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_4Sb_5 und Ni_4Sb bilden, zu erwarten, daß Palladium, welches mit Platin und Nickel zu einer natürlichen Gruppe des periodischen Systems gehört, und Antimon ebenfalls eine Reihe von Verbindungen bilden würden, was in der Tat auch zutrifft: PdSb_2 , PdSb , Pd_5Sb_3 , Pd_3Sb .

Wir sehen auch hier wieder, daß die Formeln der Antimonverbindungen mit Nickel und Palladium, welche einander so nahe stehen, sich im allgemeinen unterscheiden. Nur der nach G. TAM-

MANN am häufigsten vorkommende Verbindungstypus findet sich sowohl beim Nickel, als auch beim Palladium vertreten.

Zu erwähnen wäre noch, daß reines Palladium eine schwache Wirkung auf eine Magnetnadel ausübt, während die Legierungen mit 70 % Pd abwärts keine merkliche Wirkung ausüben. Palladiumreichere Legierungen wurden nicht untersucht.

Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN bin ich für seine mir in lebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung bei der Ausführung und Redaktion vorliegender Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

¹ Z. anorg. Chem. 49, 58.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Reaktion eingegangen am 11. März 1912.

Die Erforschung der obersten Atmosphärenschichten.

Von

ALFRED WEGENER.

Mit 1 Figur im Text.

In allerjüngster Zeit haben sich eine Reihe interessanter Untersuchungen entsponnen, welche über den Forschungsbereich der aerologischen Experimente¹ noch hinausgreifen und sich mit der Natur der obersten, mit Ballonen nicht mehr erreichbaren Atmosphärenschichten beschäftigen. Es ist bekannt, daß die Aerologie namentlich durch die überraschende Entdeckung der jetzt als „Stratosphäre“ bezeichneten isothermen Schichten oberhalb etwa 11 km Höhe unsere Vorstellungen über den Aufbau der Atmosphäre auf eine ganz neue Basis gestellt hat. Nicht minder überraschend sind aber die Resultate, zu denen die Erforschung der höchsten Schichten gelangt; denn es ergibt sich hier, daß diese eine ganz andere chemische Zusammensetzung haben müssen wie die Luft am Erdboden, daß sie nämlich lediglich aus den leichtesten uns bekannten Gasen bestehen. Im folgenden soll über diese Arbeiten kurz berichtet werden.

Schon im Jahre 1875 hat HANN² darauf hingewiesen, daß die obersten Atmosphärenschichten nach den Gasgesetzen, speziell dem DALTONSchen Gesetz, aus reinem Wasserstoff bestehen müßten, wenn der Nachweis dieses Gases in der Luft am Erdboden, den BOUSSINGAULT geführt hatte, richtig sei. Nachdem später die Existenz des Wasserstoffs in der Atmosphäre, wenn auch nur in sehr geringen und unsicher bestimmten Mengen, von GAUTIER bestätigt war, führte HANN³ nochmals im Jahre 1903 die Berechnung durch. Der Gedankengang ist folgender: Der Zustand des Diffusionsgleichgewichts in dem Gasgemisch der Atmosphäre, welcher jedenfalls stets angestrebt wird und oberhalb 11 km Höhe bei dem Mangel an vertikalen

¹ Der bisher höchste Registrierballonaufstieg erreichte 29 km Höhe.

² J. HANN, Das DALTONSche Gesetz und die Zusammensetzung der Luft in großen Höhen. *Zeitschr. d. Österr. Ges. f. Meteorologie* 1875, 22.

³ J. HANN, Die Zusammensetzung der Atmosphäre. *Meteorolog. Zeitschr.* 1903, 122.

Mischungen auch sicherlich nahezu erreicht ist, wird nicht etwa dadurch charakterisiert, daß die Zusammensetzung in allen Höhen die gleiche ist, sondern dadurch, daß der Partialdruck einer jeden Komponente nach den Gasgesetzen mit der Höhe abnimmt. Um also die Zusammensetzung in einer bestimmten Höhe zu erhalten, müssen wir die dortigen Partialdrucke einzeln berechnen und deren Verhältnis zur Summe der Partialdrucke, d. h. zum gesamten Luftdruck, ansetzen. Die Berechnung der einzelnen Partialdrucke für größere Höhen, wenn diejenigen am Boden bekannt sind, geschieht nach der bekannten barometrischen Höhenformel:

$$\log \text{ nat. } \left(\frac{p_0}{p} \right) = \frac{h}{H(1 + \alpha t)}$$

(p_0 = Druck in der Ausgangshöhe, p = Druck in der um h größeren Höhe, $\alpha = \frac{1}{273}$ der Ausdehnungskoeffizient der Gase, t = Mitteltemperatur der Luftsäule h in Celsiusgraden).

Nur muß hierbei für die Konstante H , die sog. „Höhe der homogenen Atmosphäre“, die für Luft schlechtweg 7991 m beträgt, die charakteristische Konstante des betreffenden Einzelgases eingesetzt werden, die von dessen spezifischem Gewicht abhängt. Wegen des Faktors t ist allerdings noch weiter eine Annahme über die Temperatur dieser Luftschichten nötig, doch macht selbst ein starker Fehlgriff in derselben nur wenig für das Resultat aus. HANN führte auf diese Weise die Berechnung für die Stufen 10, 20, 50 und 100 km aus; das wesentlichste Ergebnis war, wie schon erwähnt, daß der am Erdboden nur in minimalen Spuren nachweisbare Wasserstoff in der Höhe von 50 km bereits 14 Volumprozent erreicht, in 100 km aber 99, so daß hier und noch mehr oberhalb dieser Höhe die Luft praktisch nur noch aus Wasserstoff bestehen müßte. Obwohl HANN die Bedeutung dieser Beziehungen keineswegs verkannte, war er doch damals noch nicht in der Lage, die Realität dieses zunächst rein rechnerischen Ergebnisses zu prüfen, welches also einstweilen noch ganz hypothetisch blieb.

Auch die nochmalige Durchrechnung mit verbesserten Annahmen über die Temperatur, welche HUMPHREYS¹ im Jahre 1909

¹ HUMPHREYS, Distribution of gases in the atmosphere. Bull. of the Mount Weather Observatory II, 2. H. zitiert FERREL, Recent advances in meteorology 1886, 37 und DEWAR, Proc. Roy. Inst., Lond. 17 (1902), 223. Auch JEANS hat die Verteilung der Gase berechnet in: The upper atmosphere. Bull. of the Mount Weather Obs. II, p. 374, 1910.

vornahm, ließ die Frage der Realität ganz unberührt. Zur Veranschaulichung des Rechnungsergebnisses bediente sich HUMPHREYS einer graphischen Darstellung nach Art der weiter unten gegebenen.

Schon im selben Jahre 1909 war ich ganz unabhängig von diesen Berechnungen der Zusammensetzung bei der Diskussion derjenigen Erscheinungen, welche sich in diesen Höhen abspielen, zu folgendem Schluß gekommen: „Schon jetzt kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Vermutung aufstellen, daß sich ein solcher Sprung in der Dichte etwa bei 70–80 km Höhe befindet, namentlich weil hier die Krakatau-Wolken ihr Aufsteigen beendet haben und weil zugleich diese Höhe ungefähr dieselbe ist, bis zu welcher noch diffuse Reflexion (des Lichts) bemerkt wird.“¹

Diese Vermutung wurde fast zur Gewißheit, als ich im folgenden Jahre bei einer Wiederholung der Rechnungen von HANN mit engeren Intervallen zu dem Resultat kam, „daß der plötzliche Umschlag der Zusammensetzung gerade in derjenigen Höhe eintritt, in welcher wir aus ganz anderen Gründen eine Schichtgrenze vermuteten“.² Es ist für das Folgende nicht ohne Interesse, daß ich schon damals auf die Analogie mit der Sonnenatmosphäre mit folgenden Worten hinwies: „Die Annahme einer solchen Wasserstoffatmosphäre mit scharfer Begrenzung eröffnet auch interessante Analogien mit der Sonnenatmosphäre, die ja in der Chromosphäre gleichfalls eine solche scharf begrenzte Wasserstoffhülle besitzt. Vielleicht wird man später die Analogie noch weiter treiben können und über der Wasserstoffatmosphäre noch eine Atmosphäre aus einem noch leichteren Gase, dem Coronium der Sonnencorona entsprechend, annehmen, innerhalb welcher sich die höchsten Polarlichter abspielen, und welche, wie das Coronium die grüne Spektrallinie bei $532 \mu\mu$, die bekannte Nordlichtlinie bei $557 \mu\mu$ gibt.“

Noch im selben Jahre 1910 kam von anderer, gänzlich unerwarteter Seite eine Bestätigung für die Realität der oberen Wasserstoffzone, und zwar auf Grund der höchst merkwürdigen Schallerscheinungen, welche sich bei Gelegenheit der großen Dynamit-

¹ A. WEGENER, Probleme der Aerologie. „Das Wetter“, 1909, Heft 11.

² A. WEGENER, Über eine neue fundamentale Schichtgrenze der Erdatmosphäre. *Beitr. z. Phys. d. freien Atm.* III, 4, 1910. — Ich kannte damals noch nicht die schon im Vorjahre erschienene Arbeit von HUMPHREYS, mit Rücksicht auf welche die ausführliche Mitteilung der Berechnung bei mir überflüssig erscheint. Der Kern meiner Arbeit, nämlich die Verknüpfung des Rechnungsergebnisses mit den Beobachtungstatsachen, wird dadurch natürlich nicht berührt.

explosion an der Jungfraubahn am 15. November 1908 zeigten und durch die sorgfältige Bearbeitung DE QUERVAIN¹ in weiteren Kreisen bekannt wurden. Das Wesentliche bei diesen Erscheinungen ist, daß außer einem die Explosionsstelle unmittelbar umgebenden Gebiet normaler Hörweite noch ein zweites, viel ausgedehnteres Gebiet abnormer Hörweite vorhanden war, welches von ersterem durch eine rund 100 km breite „Zone des Schweigens“ getrennt war. Während man nun früher geneigt war, derartige Erscheinungen auf die Windänderung mit der Höhe zurückzuführen, hat v. DEM BORNE² in sehr scharfsinniger Weise die Hypothese aufgestellt, daß es sich um eine Reflexion der Schallstrahlen an der oberen Wasserstoffosphäre handelt, und es läßt sich nicht leugnen, daß seine exakten rechnerischen Resultate die Erscheinung viel vollkommener darstellen als die früheren Erklärungsversuche. Im Prinzip beruht diese Rechnung auf folgender Überlegung:

Da die Schallgeschwindigkeit in gewöhnlicher Luft nur etwa 330 m p. Sek., in Wasserstoff aber 1280 m p. Sek. beträgt, so müßte, falls eine scharfe Schichtgrenze vorhanden wäre, schon bei einem Einfallswinkel von 15° Totalreflexion eintreten, und der Strahl würde, wenn er im übrigen geradlinig verlief, in 40 km Abstand von der Schallquelle wieder die Erde erreichen. Von hier ab nach außen zu läge eine zweite Hörbarkeitszone ohne scharfe äußere Begrenzung. Indem v. DEM BORNE nun einmal die Krümmung berücksichtigte, welche die Schallstrahlen innerhalb der Troposphäre wegen der hier herrschenden Temperaturabnahme mit der Höhe erleiden müssen, und indem er andererseits in Rechnung zog, daß die beiden Gase an der Schichtgrenze nicht scharf getrennt sind, so daß auch keine eigentliche Reflexion, sondern nur ein allmähliches Herumbiegen der Schallstrahlen erfolgen kann, gelang es ihm zu zeigen, daß hierdurch der vorerwähnte Abstand von 40 km auf etwa 120 km hinausgeschoben wird. Die folgende Tabelle gibt die von ihm berechneten Zahlenwerte.

¹ A. DE QUERVAIN, Die Erdbeben der Schweiz im Jahre 1908 und die Schallverbreitung der Dynamitexplosion an der Jungfraubahn am 15. Nov. *Ann. d. Schweiz. Met. Zentralanstalt* (Jahrg. 1908). (Die von DE QUERVAIN gegebene Kartenskizze ist auch reproduziert in meiner *Thermodynamik d. Atmosphäre*, Leipzig 1911, S. 49 und in ABDERHALDENS *Fortschritte der naturw. Forschung*, Bd. III).

² v. DEM BORNE, Schallverbreitung bei Explosionskatastrophen. *Physik. Zeitschr.* 11 (1910), Nr. 11, S. 483.

Zenitdistanz des Schallstrahles an der Schallquelle	Die Schallbahn wird horizontal in einer Höhe von . . . km	Die Schallbahn er- reicht die Erdober- fläche . . . km von der Schallquelle
80°	56	290
70	58	210
60	62	142
50	65	126
40	69	120
30	75	116
20	89	126
17° 20'	∞	∞

Nach den sorgfältigen Ermittlungen DE QUERVAINS betrug der wahre Abstand des Innenrandes der Zone abnormer Hörbarkeit vom Explosionsherde etwa 140 km; auch war deutlich zu erkennen, daß dieser Innenrand, wie die Theorie verlangt, verhältnismäßig scharf markiert war, während sich nach außen die Hörbarkeit allmählich verlor. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie ist also eine recht befriedigende, und so geben diese Erscheinungen ein weiteres Argument für die Realität der oberen Wasserstoffzone.

Nachdem so die früher vage Vermutung in überraschend kurzer Zeit sich zu einer sehr brauchbaren Arbeitshypothese entwickelt hatte, hielt ich es für im höchsten Grade wünschenswert, die Gesamtheit aller jener Erscheinungen, die sich in den höchsten Atmosphärenschichten abspielen, kritisch auf die Frage hin zu untersuchen, ob sie uns etwas über die Existenz der Wasserstoffzone auszusagen imstande sind. Noch am 30. November 1910 konnte ich der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg das Ergebnis meiner Studien vorlegen,¹ welche in extenso im folgenden Jahre unter dem Titel „Untersuchungen über die Natur der obersten Atmosphärenschichten“ publiziert wurden.² Das Resultat war ein doppeltes: einmal zeigte sich überall mit Deutlichkeit die Realität der Wasserstoffzone, zweitens aber deuteten verschiedene Dinge darauf hin, daß an der Zusammensetzung der äußersten Schichten außer Wasserstoff noch ein anderes unbekanntes Gas beteiligt ist, das noch leichter als ersteres ist, und

¹ A. WEGENER, Untersuchungen über die Natur der obersten Atmosphärenschichten. (Vorläufige Mitteilung.) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwissenschaften zu Marburg 1911, Nr. 1.

² *Phys. Zeitschr.* 12 (1911), 170—178 und 214—222.

welches ich Geocoronium zu nennen vorgeschlagen habe. Im folgenden sollen die Hauptpunkte dieser Arbeit, ergänzt durch die Heranziehung einiger inzwischen erschienenen Arbeiten anderer Forscher, zur Darstellung gelangen. Zunächst ergab sich, daß die schon im vorangehenden erwähnten Dämmerungserscheinungen trotz der Schwierigkeit scharfer Beobachtung sogar in noch weitgehenderem Maße, als bis dahin angenommen wurde, uns ein Bild von den Hauptschichten der Atmosphäre geben können und in Zukunft bei zweckmäßig angelegter Beobachtung wohl noch mehr geben werden. Es ist ja einleuchtend, daß durch Dichtigkeitssprünge in der Atmosphäre Lichtsprünge am Dämmerungshimmel hervorgerufen werden müssen. Wir haben also die Möglichkeit, durch Beobachtung der letzteren auf Dichtigkeitssprünge, also Schichtgrenzen zu schließen und deren Höhe zu bestimmen. Z. B. ist der sogen. erste Dämmerungsbogen offenbar identisch mit der durchstrahlten Troposphäre. MIETHE und LEHMANN¹ fanden den Depressionswinkel der Sonne beim Verschwinden dieses ersten Dämmerungsbogens zu 8° , woraus sich bei Berücksichtigung der Refraktion die Höhe des Dichtigkeitssprunges zu ca. 11 km, also durchaus übereinstimmend mit der Grenze zwischen Troposphäre und Stratosphäre, ergibt.

Die meisten Beobachtungen dieser Art sind aber am Hauptdämmerungsbogen ausgeführt und ergeben, wie schon früher erwähnt, als Höhe der hier in Betracht kommenden Schichtgrenze etwa 70 km. Die Einzelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die Zahlen geben den Depressionswinkel der Sonne für den Augenblick, in welchem der Dämmerungsbogen gerade unter dem Horizont versinkt bzw. auftaucht:²

SCHMIDT (Athen)	15.9°
BEHRMANN (Atlantik)	15.6°
BRAVAIS (Frankreich)	16.0°
HELLMANN (Spanien).	15.6°
LIAIS (Atlantik)	17.8°
MÖLLER (Atlantik)	17.5°
BAILEY (Arequipa, Peru)	17.5°
MIETHE u. LEHMANN (Assuan)	16.1°
CARLHEIM-GYLLENSKJÖLD (Spitzbergen)	17.7°

¹ MIETHE und LEHMANN, Dämmerungsbeobachtungen in Assuan im Winter 1908. *Met-oro-log. Zeitschr.* 1909, 97.

² PERNTER-EXNER, Meteorologische Optik, IV. Abschnitt. Wien u. Leipzig 1910, S. 767.

Bei einer kritischen Betrachtung dieser Zahlen wird es sehr wahrscheinlich, daß die meisten von ihnen mit einem nicht unerheblichen systematischen Fehler behaftet sind, indem nämlich die dunsterfüllten, im Schatten liegenden untersten Luftschichten den Oberrand des Dämmerungsbogens verdecken, auch wenn dieser noch über dem Horizont steht. Es ist in dieser Beziehung sehr lehrreich zu sehen, daß die Morgenbeobachtungen, bei denen die unteren Schichten durchsichtiger zu sein pflegen als bei den Abendbeobachtungen, viel übereinstimmendere Werte liefern als die letzteren, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Abend	Morgen
Spanien	15° 20'	17° 52'
Assuan	14° 54'	17° 21'
Atlantik	18° 18'	17° 22'

Nehmen wir hiernach etwa 17.4° als den wahrscheinlichsten Wert an, so würde sich bei angenäherter Rechnung für die obere Grenze der lichtreflektierenden Schichten eine Höhe von 74 km ergeben.

Auch nach diesem „Ende der Dämmerung“ läßt sich indessen über dem westlichen Horizont nach Sonnenuntergang noch ein sehr schwaches, bläuliches Licht erkennen, aus dessen Beobachtung SEE die Grenze der betreffenden lichtreflektierenden Schichten in 214 km Höhe ermittelte. Wie später zu zeigen ist, stellt diese Höhe wahrscheinlich die Grenze zwischen der Sphäre des Wasserstoffs und der des Geocoroniums dar.

Ein zweites, gleichfalls schon erwähntes Phänomen, das in Frage kommt, stellen die seit 1885 ab beobachteten, aber erst von 1887 ab photogrammetrisch von JESSE und STOLZE verfolgten leuchtenden Nachtwolken dar. Ihre Höhe ergab sich stets zwischen 70 und 83 km.¹ Über die Natur dieser eigentümlichen Wolkengebilde sehen wir auch wohl gegenwärtig noch nicht völlig klar. Bisher scheint allgemein angenommen worden zu sein, daß sie auf den genannten Ausbruch des Vulkans Krakatau in der

¹ O. JESSE, Untersuchungen über die sogen. leuchtenden Nachtwolken. Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. in Berlin, Mai 1891 (eine frühere Arbeit ebendort 1890), sowie namentlich *Astron. Nachr.* 140 (1896), 3347, 161. (Vgl. auch *Meteorolog. Zeitschr.* 1891, 306.) Die geplante zusammenfassende Abhandlung in den Publikationen der Berliner Sternwarte ist durch JESSE'S Tod bisher verhindert worden.

Sunda-Straße zurückzuführen seien.¹ Dies wird auch durch theoretische Erwägungen nahegelegt, da bei der Konstanz der Temperatur in allen Höhen der Stratosphäre die relative Feuchtigkeit hier mit der Höhe langsam abnehmen und etwa die folgenden Werte aufweisen muß, wenn Diffusionsgleichgewicht herrscht:²

Höhe km . .	11	15	20	25	30	35	40	45	50
Rel. Feucht. ‰	50	34	21	13	8	5	3	1.8	1.1

Ohne Zufluß von Wasserdampf müßte also in der Höhe der leuchtenden Nachtwolken eine so große Trockenheit herrschen, daß an Wolkenbildung nicht zu denken wäre, wenn nicht etwa, was auch schon vermutet, aber doch wohl unwahrscheinlich ist, diese Wolken gar nicht aus Kondensationen des Wasserdampfes, sondern irgend eines anderen Gases bestehen sollten. Deshalb ist es theoretisch sehr plausibel, daß in diesen Höhen eine starke Ansammlung von Wasserdampf durch eine Vulkaneruption stattgefunden hat. Die Schwierigkeit, wie eine Durchbrechung der stabilen Schichtung der Stratosphäre für die vulkanische Rauchsäule möglich gewesen sein soll,³ kann man durch die Annahme umgehen, daß in dem vorliegenden Falle die vulkanischen Gase einen hohen Prozentsatz Wasserstoff enthielten, wie es z. B. bei den Gasen der isländischen Fumarolen (25 ‰ Wasserstoff nach BUNSEN) und denen des Mt. Pelée auf Martinique bei der Eruption von 1902 (23.3 ‰ nach MOISSAN) der Fall war. Gerade beim Krakatau wäre ein hoher Prozentsatz Wasserstoff plausibel, da er durch die Dissoziation des Meerwassers an der glühenden Lava freigeworden sein könnte, analog dem Versuch von GROVE, bei welchem durch Hineinbringen eines geschmolzenen, weißglühenden Platintröpfchens in Wasser Knallgas erhalten wird.

Es soll an dieser Stelle aber nicht verhehlt werden, daß die jüngsten Erscheinungen leuchtender Nachtwolken (im Sommer 1909, 1910 und 1911 sollen solche beobachtet sein) doch zu Bedenken gegen die Auffassung ihres Zusammenhanges mit dem Krakatau-

¹ KIESSLING zögerte doch noch 1888, diese Erklärung anzunehmen. Siehe: KIESSLING, Untersuchungen über Dämmerungserscheinungen. Hamburg und Leipzig 1888.

² A. WEGENER, Über Temperaturinversionen. Beitr. z. Phys. d. freien Atm. IV, 1, 55, 1910.

³ Die bisher gemessenen Rauchsäulen der Vulkanausbrüche breiten sich alle in der Höhe von ca. 11 km aus, dringen also nicht in die Stratosphäre ein.

bei etwa 80 km verlöschen; sie spielen sich also ganz in der Wasserstoffsphäre ab, in welcher der Sauerstoffgehalt noch ganz verschwindend ist, können also nicht verbrennen, sondern nur verdampfen.

Die Leuchterscheinung selber ist offenbar auf die nahezu adiabatische Kompression des Gases vor den Meteoriten zurückzuführen; bei der großen Geschwindigkeit (Größenordnung: 50 km pro Sekunde), mit welcher diese in die Atmosphäre eintreten, ist bereits der Wasserstoff zu träge, um auszuweichen, und wird daher bis zur Glühtemperatur komprimiert. Dies glühende Gas wirkt dann auf den Meteoriten wie eine Gebläseflamme und bringt ihn zunächst an der Oberfläche zum Schmelzen oder Verdampfen, was meist bis zur vollständigen Auflösung und Zerstreuung seiner Materie längs seiner Bahn in der Atmosphäre führt.

Da die Stärke der Lichtentwicklung offenbar in erster Linie von der Trägheit der Gase abhängt, so ist es einleuchtend, daß beim Übertritt in die Stickstoffsphäre die Lichtintensität des Meteoriten sehr erheblich anschwellen muß. Damit stimmt überein, daß auch sehr helle Meteore anfangs durchaus das Aussehen von Sternschnuppen bieten, und die starke Lichtentfaltung erst von einem bestimmten Punkte der Bahn ab aufzutreten pflegt. In der Stickstoffsphäre endigt das Meteor meist mit einer Explosion, welche wohl auf den immer stärker anwachsenden Druck der an seiner Vorderseite komprimierten Gase zurückzuführen ist, wodurch schließlich eine Zersprengung des Meteoriten durch Überschreitung der Druckfestigkeit herbeigeführt wird. Jedenfalls aber zeigt die folgende, von G. v. NIESSL¹ gegebene Tabelle der Explosionshöhen, daß die Meteoriten mindestens 20 km tief in die Stickstoffsphäre eingedrungen waren, bevor die Explosion erfolgte.

Explosionshöhen bei Meteoritenfällen.

12. Febr. 1875, Homestead, Nordamerika . . .	3.7 km
5. Mai 1869, Krähenberg, Bayern	8.2 „
3. Febr. 1882, Mócs, Siebenbürgen,	
und zwar über Mócs	8.4 „
Gynlatelke	14.4 „
13. Dez. 1807, Weston, Nordamerika	11.1 „

¹ Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 89 (1884), 2. Abt., 283.

9. Juni 1866, Knyahinya, Ungarn	11.9 km
13. Juli 1847, Braunau, Böhmen	unter 14.8 „
15. Juli 1878, Tieschitz, Mähren	beiläufig 20.0 „
14. Mai 1864, Orgueil, Frankreich	23.0 „
19. Juni 1876, Ställdalen, Schweden	40.8 „
30. Jan. 1868, Pultusk, Polen	41.5 „
26. Mai 1751, Hraschina, Agram, Kroatien .	46.7 „

Von großer Bedeutung ist die spektroskopische Untersuchung der Meteore, da die Leuchterscheinung ja außer von dem glühenden Kern, der ein kontinuierliches Spektrum gibt, wesentlich von glühender Luft herrührt. PICKERING¹ erhielt mit dem Objektivprisma ein Spektrogramm, welches folgende Linien erkennen ließ (die Intensitäten sind in Klammern beigelegt):

486 (10)	= H_{β}
464 (10)	= ?
434 (13)	= H_{γ}
420 (2)	= ?
412 (100)	= H_{δ}
395 (40)	= H_{ϵ}

Es waren also, der Theorie entsprechend, hauptsächlich die Wasserstofflinien vorhanden.

Zwei andere Spektrogramme erhielt BLAJKO;² sie zeigen beide eine außerordentlich starke Linie, das eine Mal bei 393, das andere Mal bei 389, welche ich für identisch mit der Stickstofflinie 391 halte, die auch im photographischen Nordlichtspektrum außerordentlich hervortritt. Anscheinend handelte es sich also hier um Meteore, die bereits in die Stickstoffsphäre eingedrungen waren.

Diesem Unterschied in der Höhenlage scheinen auch die Farben zu entsprechen, indem die Sternschnuppen meist eine etwas grünliche Farbe zeigen (wohl von der Wasserstofflinie $486 \mu\mu$ herrührend), während die großen Feuerkugeln während des letzten, hellsten Teils ihrer Bahn als rot (wohl Stickstofflinie $631 \mu\mu$; die eben angeführte bei 391 ist nur photographisch wirksam) beschrieben werden, wobei oft ausdrücklich hervorgehoben wird, daß sie anfangs grünlich und wenig leuchtend wie eine Sternschnuppe waren.

Bevor wir zu der letzten, wichtigsten Erscheinung, dem Polar-

¹ *Astrophys. J.* 6 (1897), 461.

² *Astrophys. J.* 26 (1907), 341.

licht, übergehen, ist noch an einige Dinge zu erinnern, die möglicherweise mit der oberen Wasserstoffsphäre in Zusammenhang zu bringen sind. Von Interesse sind hier namentlich die Versuche von COEHN,¹ welche zeigen, daß die ultraviolette Sonnenstrahlung imstande ist, den Wasserdampf zu einem merklichen Prozentsatz zu dissoziieren, womit eine stets wirksame Quelle des Wasserstoffs in der Atmosphäre nachgewiesen ist. Ferner sind noch die Gaseinschlüsse in Meteoriten zu erwähnen, die sich durch Erhitzen derselben austreiben lassen. Namentlich die Eisenmeteoriten enthalten nach COHEN² bedeutende Mengen Wasserstoff, dessen Ursprung noch wenig aufgeklärt ist. Indessen muß wegen der großen Ähnlichkeit, welche diese Meteoritengase mit denen der Kometenschweife besitzen, wohl angenommen werden, daß dieselben nicht erst in der Erdatmosphäre aufgenommen sind, sondern bereits vorher in den Meteoriten enthalten waren.

Gleichfalls nur ganz kurz kann auf die Versuche hingewiesen werden, die Änderung der Zusammensetzung der Luft mit der Höhe direkt durch Analyse von Luftproben zu ermitteln, die mit Hilfe von Ballons herabgebracht sind. Obwohl man innerhalb der Troposphäre wegen der hier herrschenden vertikalen Durchmischung noch keine Änderung in der Zusammensetzung erwarten sollte, scheinen die genauesten Messungen doch auch hier bereits Abweichungen nach der Richtung des Diffusionsgleichgewichtes hin zu ergeben. So hat nach HANN³ die von MILLER ausgeführte Analyse der von WELSH gesammelten Luftproben folgende Werte des Sauerstoffgehaltes gegeben:

Erdoberfläche	20.92%
4100 m	20.89%
5500 m	20.75%
5680 m	20.89%

Der Ballon l'Aérophile brachte aus ca. 15¹/₂ km Höhe 6 Liter Luft herab, deren Zusammensetzung nach MÜNTZ folgende war:

O	20.79%
N	78.27%
Argon	0.93%

¹ A. COEHN, Photochemische Vorgänge in Gasen. *Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik* 7 (1910), 4, 577.

² COHEN, Meteoritenkunde Heft 1 (Untersuchungen und Charakteristik der Gemengteile), Stuttgart 1894, S. 178.

³ J. HANN, Lehrbuch der Meteorologie, 2. Aufl., Leipzig 1906, S. 8.

Die Werte für O und N am Erdboden sind 20.90 bzw. 78.06.¹ Zu etwas abweichenden Resultaten ist 1908 TEISSERENC DE BORT gekommen,² doch muß wohl erst das definitive Ergebnis seiner inzwischen noch fortgesetzten Versuche abgewartet werden.

Endlich sind die soeben von TETENS veröffentlichten Beobachtungsergebnisse des Aeronautischen Observatoriums zu Lindenberg zu nennen,³ welche auf Anregung des Direktors ASSMANN anlässlich des Durchganges der Erde durch den Schweif des HALLEYSchen Kometen in der Nacht vom 18. bis 19. Mai 1910 gewonnen wurden. Durch Mitwirkung zahlreicher Luftfahrervereine Deutschlands wurden Luftproben in verschiedenen Seehöhen bis zu 8000 m gesammelt, deren Analysen von HUGO ERDMANN, nach dessen Tode von seinem Bruder ERNST ERDMANN ausgeführt wurden. Das Resultat war: „Mit der Höhe der Luftschicht steigt der Gehalt an Helium, Neon und Wasserstoff. Die Gesamtheit dieser drei Gase beträgt in niederster Luftschicht 26.2 cmm und wächst bei 8000 m Seehöhe auf 37.7 cmm pro Liter Luft“. Die schweren Edelgase Krypton und Xenon konnten dagegen nicht nachgewiesen werden. Zu denselben Ergebnissen gelangte HUGO ERDMANN auch durch eine von ihm selber am gleichen Termin ausgeführte Verflüssigung etwa eines Kubikmeters Luft in 4000—4500 m Höhe (l. c.). Es scheint hieraus hervorzugehen, daß auch schon in der Troposphäre trotz der hier vorhandenen vertikalen Mischungen der Luft ihre Zusammensetzung nicht konstant ist, sondern sich den Gasgesetzen entsprechend mit der Höhe ändert.

Die größte und wichtigste Gruppe von Erscheinungen, denen der Hauptteil meiner oben genannten Arbeit gewidmet ist, bilden aber die Polarlichter. Die von BIRKELAND gegebene und von STÖRMER zu einer detaillierten Theorie entwickelte Erklärung für dies seit alters her problematische Phänomen ist erst vor so kurzer Zeit aufgestellt worden, daß sie gegenwärtig noch keineswegs überall als bekannt betrachtet werden darf.⁴ Deshalb müssen wir, wenn

¹ Bei Diffusionsgleichgewicht nimmt der Gehalt an N noch bis 40 km Höhe zu, derjenige an O fortgesetzt ab; vgl. weiter unten.

² *Compt. rend.* 147 (1908), 219.

³ TETENS, Aerologische Beobachtungen während des am 18./19. Mai 1910 erwarteten Durchganges der Erde durch den Schweif des HALLEYSchen Kometen, *Ergebn. d. kgl. Aeronaut. Obs. Lindenberg* 1911.

⁴ TRABERTS 1911 erschienenenes Lehrbuch der kosmischen Physik kennt sie z. B. noch nicht. Vgl. dagegen z. B. NIPPOLDTS Referat über BIRKELANDS gleich zu nennendes großes Expeditionswerk, *Beitr. z. Geophysik* 10, Heft 2.

auch nur ganz kurz, dabei verweilen. Bereits ÅNGSTRÖM und PAULSEN vermuteten, daß das Polarlicht auf Kathodenstrahlen zurückzuführen sei, welche in der Atmosphäre absorbiert würden und dabei diese zum Leuchten erregen. BIRKELAND war aber der erste, welcher die Vermutung aussprach, daß diese Strahlen von der Sonne ausgesandt würden. Bekanntlich bestehen solche Kathodenstrahlen aus kleinsten, elektrisch geladenen Teilchen, den sogen. Elektronen, welche mit außerordentlicher Geschwindigkeit von der Kathode in der CROOKSchen Röhre abgeschleudert werden. Auch weißglühende Körper entsenden freiwillig Kathodenstrahlen, und dies scheint bei der Sonne zuzutreffen. Freilich werden diese Kathodenstrahlen in den meisten Fällen von der Sonnenatmosphäre selber absorbiert und also zurückgehalten, aber in den Fällen, wo die glühenden Massen besonders weit emporsteigen, in den als „Fackeln“ bezeichneten hellen Gebieten, vermögen sie anscheinend zuzeiten diese Schwierigkeit zu überwinden und frei in den Weltenraum hinauszueilen. Nun gibt es bekanntlich auch noch andere materielle Strahlen ähnlicher Art. Z. B. bestehen auch die sogen. β -Strahlen des Radiums ebenso wie die Kathodenstrahlen aus winzigen, negativ elektrischen Partikeln, nur ist die Geschwindigkeit, mit der sie abgeschleudert werden, noch viel größer als bei jenen (sie kann nahe an die Lichtgeschwindigkeit herankommen). Auch die α -Strahlen des Radiums stellen ähnliche, außerordentlich schnell bewegte materielle Partikel dar, doch ist ihre elektrische Ladung positiv. Es darf aber keineswegs als ausgeschlossen gelten, daß es noch andere Strahlen gleicher Art gibt, die wir bisher noch nicht haben erzeugen können, und die vielleicht gerade beim Polarlicht die Hauptrolle spielen. Vor allem ist wohl anzunehmen, daß es sich hier nicht nur um eine einzelne Strahlenart handelt, sondern daß sämtliche oder doch wenigstens verschiedene derartige Strahlengattungen in Frage kommen. Dies darf man nicht aus dem Auge verlieren, wenn wir im folgenden der Kürze halber nur von Kathodenstrahlen sprechen.

Durch eine Reihe interessanter Versuche machte BIRKELAND seine Hypothese glaubhaft.¹ Er brachte in einer großen CROOKSchen Röhre einen kugelförmigen Elektromagneten an, der die Erde

¹ BIRKELAND, Expédition norvégienne 1899—1900 pour l'étude des aurores boréales. Videnskabs Selskabets Skrifter, Christiania 1902, S. 39 u. 74; ferner in seinem großen Werk: The Norwegian Aurora Polaris Expedition 1902 bis 1903 (1909), siehe auch: Orages magnétiques et aurores polaires. *Arch. d. scienc. phys. et nat.* 31, Genève 1911.

repräsentierte, und exponierte diesen den Kathodenstrahlen. Die Kugel war mit Platinbariumcyanür überzogen, welches bekanntlich an den Stellen, wo es von Kathodenstrahlen getroffen wird, aufleuchtet. Er erhielt hiermit Erscheinungen, die dem Polarlicht ganz entsprachen.

Die entscheidenden Berechnungen, welche meines Erachtens alle Zweifel an der Richtigkeit dieser Hypothese beseitigen, verdanken wir indessen STÖRMER. In einer langen Reihe von Abhandlungen¹ führte dieser die sehr mühsame numerische Auswertung des Strahlenganges für eine große Anzahl von Fällen aus und konnte so zeigen, daß sich alle charakteristischen Erscheinungen des Polarlichts vollständig erklären lassen. Auf die Berechnungen im einzelnen einzugehen, würde hier zu weit führen; es sei nur erwähnt, daß sich die Differentialgleichungen für die Bewegung der Elektronen nicht streng integrieren lassen, so daß man nicht die Gleichung ihrer Bahnkurve hinschreiben kann. Man kommt aber wie in vielen anderen Fällen so auch hier zum Ziel durch die numerische Integration. Um die erhaltenen räumlichen Bahnen zu Anschauung zu bringen, hat STÖRMER eine große Zahl von Drahtmodellen konstruiert, die er zum Teil in Stereoskopaufnahmen in seinen Abhandlungen reproduziert. Nur ein kleiner Teil der Strahlen trifft die Erde selbst und erzeugt das Polarlicht. Die anderen umkreisen die Erde in der Äquatorebene und stellen in ihrer Gesamtheit einen erheblichen elektrischen Strom dar, dessen gelegentliches Anschwellen magnetische

¹ C. STÖRMER, Sur le mouvement d'un point matériel portant une charge d'électricité sous l'action d'un aimant élémentaire. Vid. Selsk. Skrifter, Christiania 1904; ferner *Compt. rend.* 1906, 25 juin, 9 juillet, 10 septembre, 1 octobre; derselbe: Sur les trajectoires des corpuscules électrisés dans l'espace sous l'action du magnétisme terrestre avec application aux aurores boréales. *Arch. d. scienc. phys. et nat.*, Genève 1907 (Hauptabhandlung); derselbe: Les équations explicites de la trajectoire d'un corpuscule électrique dans le champ d'un seul pôle magnétique. Vid. Selsk. Skrifter, Christiania 1909; derselbe: Sur les trajectoires etc. (Titel wie oben). Atti del IV Congresso Internazionale dei Matematici, Roma 1909; derselbe: On the trajectories of electric corpuscles in space under the influence of terrestrial magnetism, applied to the aurora borealis and to magnetic disturbances. *Arch. for Math. og Naturvidenskab* 28, p. 2; ferner *Compt. rend.* 24 octobre 1910, sowie: Sur une classe de trajectoires remarquables dans le mouvement d'un corpuscule électrique dans le champ d'un aimant élémentaire. *Arch. for Math. og Naturvidenskab* 31 (1911), 11; eine populäre Darstellung in deutscher Sprache gibt STÖRMER in *Das Weltall* 9 (1909), 9 u. 10, sowie der Verfasser in: Neuere Forschungen auf dem Gebiete der atmosphärischen Physik, im 3. Band von ABDERHALDENS Fortschritte der naturw. Forschung (1911).

Störungen verursacht und die Zone der Polarlichter in niedrigere geographische Breiten herabzieht, so daß hier an ungewohnten Orten Polarlichter gesehen werden. Auch diejenigen Strahlen, welche in immer engeren Spiralwindungen um die Kraftlinien des Erdmagnetismus herum sich der Erde so weit nähern, daß sie in die Atmosphäre eintreten, haben stets einen Umkehrpunkt, nach dessen Überschreitung sie sich in einer analogen Kurve wieder entfernen, doch kann dieser theoretische Umkehrpunkt schließlich im Mittelpunkt der Erde zu liegen kommen. Hieran habe ich die Vermutung geknüpft, daß der charakteristische Unterschied der beiden Hauptklassen von Polarlichtern, nämlich derjenigen strahliger Struktur und der sogen. homogenen Bögen, darauf beruht, daß letztere aus solchen umkehrenden Strahlen gebildet werden, während bei den ersteren der Umkehrpunkt unterhalb der Höhe zu denken ist, wo alles absorbiert wird.¹ Bekanntlich müssen CROOKSche Röhren auf weniger als 0.1 mm Quecksilberdruck evakuiert werden, um noch Kathodenstrahlen zu zeigen; bei höherem Druck wird das Gas ganz undurchlässig für sie. Dementsprechend muß auch in der Atmosphäre die Lichtentfaltung in einer Höhe plötzlich aufhören, die diesem Luftdruck entspricht (ca. 60 km). LENARD² wies darauf hin, daß sich hierdurch der scharfe Unterrand der Draperien erklären lasse, der in der Tat besonders häufig etwa in dieser Höhe gefunden worden ist; doch zeigt das Vorkommen auch noch bei Höhen von 40 km, daß, wie schon erwähnt, auch noch schnellere Strahlen als Kathodenstrahlen am Polarlicht beteiligt sein müssen.

Von noch größerer Wichtigkeit ist eine zweite Abhandlung von LENARD,³ welche einen neuen, ganz unabhängigen Beweis für das Vorhandensein sehr leichter Gase in den höchsten Atmosphärenschichten erbringt. Ausgehend von experimentellen Studien über die Druckgrenzen, welche sich für teilweise und totale Absorption der Kathodenstrahlen ergeben, zeigt LENARD, daß sich für konstante Zusammensetzung der Luft, also nach der gewöhnlichen barometrischen Höhenformel, z. B. für 370 km Höhe ein Wert des Luftdruckes ergibt, bei dem unmöglich auch nur die geringste Spur von Absorption bemerkbar sein, also auch keine Lichterscheinung auf-

¹ Thermodynamik der Atmosphäre, Leipzig 1911, S. 11.

² LENARD, Über die Strahlen der Nordlichter, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1910, 17. Abhandl.

³ LENARD, Über die Absorption der Nordlichtstrahlen in der Erdatmosphäre, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1911, 12. Abhandl.

treten kann. Ändert sich dagegen die Zusammensetzung im Sinne der eingangs erwähnten Berechnung von HANN nach den Gasgesetzen, so resultiert für die großen Höhen ein erheblich höherer Luftdruck, der zur Erklärung der Absorption wahrscheinlich genügt. LENARD schließt: „Es kann also die Beobachtung von Nordlicht in Höhen über 300 km als ein besonderer Nachweis der Anhäufung leichtester Gase in diesen obersten Schichten der Atmosphäre angesehen werden“. Diese Höhen sind nun in der Tat vor kurzem unter den 150 photogrammetrischen Höhenmessungen STÖRMERS¹ vertreten, wenn auch der weitaus größte Teil zwischen 40 und 200 km zu liegen kommt (Extreme: 37 und 370 km). Während allen früheren Messungen durch Okularbeobachtung wegen der Schwierigkeit des Identifizierens gleicher Punkte von den zwei Stationen aus eine große Unsicherheit anhaftet, ist es STÖRMER gelungen, die von BASCHIN und BRENDL zuerst versuchte Photographie so zu vervollkommen, daß er sie zur photogrammetrischen Höhenmessung verwenden konnte, und auf diese Weise zum ersten Male ein einwandfreies Beobachtungsmaterial zu liefern.

Dasjenige Kapitel aber, welches die meisten Aufschlüsse über die Natur der obersten Atmosphärenschichten zu geben vermag, und in welches andererseits durch die vorliegenden Untersuchungen am meisten Licht gebracht wird, ist das des Polarlichtspektrums. Schon im Jahre 1906 hat W. FÖRSTER darauf hingewiesen, daß durch gleichzeitige Höhenmessung und spektroskopische Untersuchung des Polarlichts eine Änderung in der Zusammensetzung der Luft mit der Höhe erkannt werden könnte.² In meiner oben genannten Arbeit habe ich nun einen ersten, sicherlich noch sehr unvollkommenen Versuch gemacht, die vorliegenden Betrachtungen in die Deutung des Polarlichtspektrums einzuführen, und ich glaube, daß dadurch zum ersten Male die Möglichkeit gegeben wird, in das bisher nicht zu entwirrende Chaos der widerstreitendsten Beobachtungen und Meinungen Ordnung zu bringen. Es geht ohne weiteres aus den Messungen STÖRMERS hervor, daß die Polarlichter

¹ Methode siehe C. STÖRMER, Photographies des aurores boréales et nouvelle méthode pour mesurer leur altitude, *Compt. rend.* 1910, 13 juin; Zusammenfassung der Resultate: C. STÖRMER, Résultats des mesures photogrammétriques de l'altitude de l'aurore boréale à Bosekop aux mois de février et de mars 1910, *Compt. rend.* 1911, 1 mai; die ausführliche Publikation erscheint in den Schriften der Gesellschaft d. Wiss. in Christiania.

² In der sehr lesenswerten populären Schrift: Von der Erdatmosphäre zum Himmelsraume. Berlin und Leipzig 1906.

sowohl in der hypothetischen Geocoroniumsphäre, wie in der Wasserstoffsphäre und der des Stickstoffs auftreten können, und vielfach werden die Strahlen von der einen in die andere Sphäre hineinreichen, so daß eine außerordentliche Mannigfaltigkeit von vornherein zu erwarten ist.

Im hellsten, untersten Teil der Draperien treten die Stickstofflinien in den Vordergrund, namentlich im photographischen Spektrum, da sie hauptsächlich am violetten Ende des Spektrums liegen. Hierher gehören die starken Linien 631, 530, 471 und 428 $\mu\mu$. Die letztere, und namentlich die bereits unsichtbare, aber photographisch sehr intensive Linie 391 wurden bereits von WESTMANN, PAULSEN u. a. photographiert. Den Arbeiten des letzteren ist es zu verdanken, daß die Stickstofflinien als einwandfrei nachgewiesen betrachtet werden können.¹

Für die Wasserstofflinien sind wir auf die Okularbeobachtungen angewiesen, da sie zu den weniger hellen Linien zählen und deshalb im photographischen Spektrum nicht mehr abgebildet werden. Auch sie sind in den Beobachtungen deutlich zu erkennen. Die folgende Tabelle gibt die umfangreichste derartige Messungsreihe, nämlich diejenige von CARLHEIM-GYLLENSKJÖLD.² Die Beobachtungen wurden mit zwei verschiedenen Spektroskopen ausgeführt. Die Anzahl der Fälle, in denen eine bestimmte Linie beobachtet wurde, kann hierbei als Maß für die Intensität gelten.

Am deutlichsten ausgeprägt ist die Linie H_β (486). Bei der Aufzählung sämtlicher Okularbeobachtungen, welche H. KAYSER in seinem Handbuch der Spektroskopie Bd. V (Leipzig 1910, S. 47) gibt, ist sie in 41 Beobachtungsreihen 15 mal vertreten. Gerade diese Linie soll aber nach FRANKLAND und LOCKYER bei so niedrigen Drucken, wie sie hier in Frage kommen, die größte Helligkeit unter den Wasserstofflinien besitzen. Daher kann das Wasserstoffspektrum wohl im Gesamtspektrum des Polarlichts als nachgewiesen gelten.

Von großem Interesse ist auch die folgende Zusammenstellung bei CARLHEIM-GYLLENSKJÖLD, nach welcher sich der Fuß der

¹ Von besonderem Interesse ist das zeitweilige Auftreten der genannten Linie 631, welches stets mit auffälliger Rotfärbung der Strahlen verbunden ist (VOGEL). Während nämlich die meisten übrigen Linien dem Kathodenspektrum angehören, ist 631 die Hauptlinie des Anodenspektrums des Stickstoffs.

² Observations faites au Cap Thordsen, Spitzberg, par l'Expédition Suédoise (Internationale Polarforschung 1882—1883), Tome II, 1, Aurores Boréales Stockholm 1886.

Spektroskop I		Spektroskop II	
Well.-Länge	Zahl d. Beob.	Well.-Länge	Zahl d. Beob.
657	1	 H_{α}
645	1		
631	11		
612	7		
604	4		
594	3	595	1
578	14	575	1
566	12		
557	19	558	1 (Hauptlinie)
554	3		
551	8	547	5
548	6		
545	3		
541	5	541	7
538	6		
535	9	535	9
530	8		
526	9	530	16
523	14	524	13
518	5		
515	6	513	5
504	2	505	5
500	1	500	3
		493	7
487	1	484	6 . . . H_{β}
480	2		
470	1	471	16
464	1	464	8
		458	3
		{445}	3
		{424}	2
		411	2 . . . H_{δ}

Strahlen von den oberen Partien derselben spektroskopisch unterscheidet:

Spektrum	Zahl der Linien	
	im Gipfel der Strahlen	im Fuß der Strahlen
Luftspektrum	9	8
Spektrum des Stickstoffs aus der Anode .	2	4
„ „ „ „ „ Kathode	10	14
„ „ Wasserstoffs	3	1
Unbekannt	8	4

Während also die Zahl (und damit die Intensität) der Stickstofflinien mit wachsender Höhe abnimmt, nimmt diejenige der Wasserstofflinien zu, genau wie es nach der Theorie sein sollte. Auch die unbekannten Linien nehmen mit der Höhe zu.

Von der größten Bedeutung aber sind die Resultate, welche sich für die Hauptlinie des ganzen Spektrums, die sogen. Polarlichtlinie ($557 \mu\mu$) ergeben, die nach der oben genannten Hypothese dem Geocoronium angehört. In dieser Hinsicht verdient die als homogene Bögen bezeichnete Klasse der Polarlichter, welche keine strahlige Struktur erkennen lassen, eine eingehende Untersuchung. Diese Bögen, die sich durch große Ruhe auszeichnen, liegen offenbar in viel größeren Höhen als die Draperien, und sind anscheinend von STÖRMER nicht mitgemessen worden. PAULSEN hat in Gemeinschaft mit LA COUR während einer Überwinterung in Akureyri auf Island einen Versuch gemacht, die Höhe dieser homogenen Bögen trigonometrisch durch Okularbeobachtung zu bestimmen; es ergab sich, daß man „auch bei Zulassung von Einstellungsfehlern, die sicher nicht zu klein sind, dieser Art des Polarlichts mindestens Höhen von 400—500 km über dem Erdboden zuerkennen muß“.¹ Das Spektrum dieser Bögen ist bisher noch niemals Gegenstand einer gesonderten Behandlung gewesen. Indessen geht aus LA COUR'S Beobachtungen² deutlich hervor, daß es im wesentlichen nur aus der einen Linie bei $557 \mu\mu$, eben der „Polarlichtlinie“, besteht. Auch die sorgfältigen Beobachtungen von CARLHEIM-GYLLENSKJÖLD zeigen, wie ich nachweisen konnte, dieses Gesetz auf das Deutlichste. Damit ist aber erwiesen, daß die Entstehung dieser Polarlichtlinie gerade in den obersten Schichten der Atmosphäre zu suchen ist. Aus diesem Grunde muß z. B. auch die Hypothese von HUGGINS, RAMSAY, SCHUSTER u. a.³ abgelehnt werden, daß diese Linie mit der Hauptlinie des Kryptons identisch sei, mit der sie allerdings innerhalb der Fehlergrenze zusammenfällt. Denn das Krypton muß ja vermöge seines außerordentlich hohen spezifischen Gewichts auf die allerunterste Schicht der Atmosphäre beschränkt sein.

Die Vermutung, daß die Polarlichtlinie auf ein unbekanntes, sehr leichtes Gas zurückzuführen sei, ist bereits von SCHEINER aus-

¹ A. PAULSEN, Sur les récentes théories de l'aurore polaire. *Bull. de l'Académie R. des Sciences de Danmark* 2 (1906), 132.

² Nach freundlicher brieflicher Mitteilung desselben.

³ Vgl. W. RAMSAY, Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. Deutsch von HUTH, Halle 1907, S. 146.

gesprochen worden.¹ Eine besondere Stütze findet diese Hypothese in den Spekulationen, welche MENDELEJEFF an das von ihm aufgestellte periodische System der Elemente knüpft. Er kommt dabei nämlich zu dem Schluß, es müsse noch ein Gas geben, das leichter als Wasserstoff ist, etwa von dem Atomgewicht (einatomig) 0.4.² Bei der glücklichen Hand, welche dieser Forscher namentlich bei dem auf gleiche Weise vorausgesagten Element Germanium bewiesen hat, erscheint diese Hypothese sehr beachtenswert.

Um nun wenigstens eine erste, orientierende Berechnung der Zusammensetzung der Luft in den verschiedenen Höhen zu ermöglichen, habe ich diesen MENDELEJEFFSchen Wert für das Molekulargewicht angenommen, und außerdem die Annahme gemacht, daß das neue Gas von ca. 200 km Höhe ab der vorherrschende Bestandteil der Atmosphäre wird, so daß sein Partialdruck in der angegebenen Höhe gerade gleich dem des Wasserstoffs ist. Diese letztere Annahme wird einmal durch die Dämmerungsbeobachtungen von SEE, die bei 214 km Höhe eine neue Schichtgrenze vermuten lassen, und andererseits auch durch die Erscheinung der Sternschnuppen nahegelegt, deren Aufglühen unterhalb 200 km erfolgt.

Nimmt man mit diesen Annahmen das Geocoronium bei der Berechnung mit, so erhält man unter Zugrundelegung der in der ersten der beiden folgenden Tabellen gegebenen Ausgangswerte am Erdboden eine Zusammensetzung in den verschiedenen Höhen, wie sie in der zweiten Tabelle angegeben ist und durch die auf Seite 129 folgende Figur erläutert wird.

Will man aus der Figur die Zusammensetzung in einer bestimmten Höhe entnehmen, so legt man durch dieselbe eine Horizontale; die auf die verschiedenen Felder entfallenden Abschnitte stellen dann die Volumprocente der betreffenden Gase dar.

Die Zahlenwerte haben natürlich unter den obwaltenden Umständen lediglich orientierenden Wert. Doch ist leicht ersichtlich, daß selbst starke Fehler in den Ausgangswerten das Bild als Ganzes nicht zu ändern vermögen. Speziell ist die Langsamkeit der zweiten Hauptänderung, des Übergangs vom Wasserstoff zum Geokoronium, ein Ergebnis, das ganz unabhängig von unseren vielleicht wenig zutreffenden numerischen Annahmen ist; denn es ist wesentlich dadurch bedingt, daß das spezifische Gewicht des Wasserstoffs bereits

¹ Spektralanalyse der Gestirne. Leipzig 1890, S. 341.

² Chem. Centrbl. 1904, I, 137; Prometheus 15 (1903), Nr. 735—738.

Zusammensetzung der Luft am Erdboden.

	Mol.-Gew.	Volumprocente
Geokoronium (eiatomig) . . .	ca. 0.4	ca. 0.00058 (hypothetisch)
Wasserstoff H_2	2.02	0.0033 (GAUTIER-RAYLEIGH)
Helium He	4.0	0.0005 (CLAUDE)
Wasser H_2O	18.02	variabel 0—4
Neon Ne.	20.0	0.0015 (CLAUDE)
Stickstoff N_2	28.02	78.06 (LEDUC)
Sauerstoff O_2	32.00	20.90
Argon Ar	39.9	0.937
Kohlensäure CO_2	44.0	0.029 (var.)
Ozon O_3	48.0	Spuren (THIERRY)
Krypton Kr	83.0	ca. 0.0001
Xenon X	130.7	ca. 0.000005

Zusammensetzung der Luft in der Höhe (in Volumprozenten).

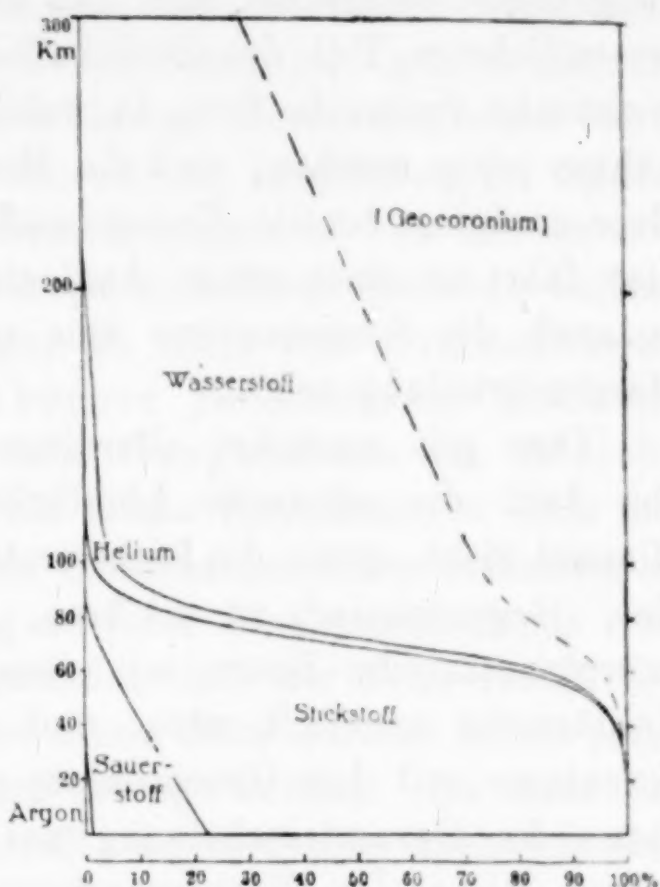
Höhe km	Luftdruck mm	(Geo- koronium)	Wasser- stoff	Helium	Stick- stoff	Sauer- stoff	Argon
0	760	0.00058	0.0033	0.0005	78.1	20.9	0.937
20	41.7	0	0	0	85	15	0
40	1.92	0	1	0	88	10	—
60	0.106	5	12	1	77	6	
80	0.0192	19	55	4	21	1	
100	0.0128	29	67	4	1	0	
120	0.0106	32	65	3	0	—	
140	0.00900	36	62	2	—		
200	0.00581	50	50	1			
300	0.00329	71	29	—			
400	0.00220	85	15				
500	0.00162	93	7				

einen so geringen Wert hat. Daraus erklären sich aber gerade manche Einzelheiten des Polarlichtspektrums. Da jetzt gar keine reine Wasserstoffsphäre mehr vorhanden ist, so wird es sehr plausibel, daß die Wasserstofflinien im Spektrum verhältnismäßig wenig deutlich sind. Und da das Geokoronium erst unterhalb 60 km Höhe verschwindet, so erklärt sich damit, daß selten oder nie ein Polarlicht beobachtet wird, welches die Hauptlinie nicht zeigt.

Zum Schluß sei noch kurz der aus dem Vorangegangenen sich ergebenden kosmischen Beziehungen gedacht, wenn es sich dabei auch mehr um Ausblicke handelt als um Resultate, denen man be-

reits Realität zusprechen könnte. Schon früher war auf die nunmehr stattfindende Analogie zur Sonnenatmosphäre hingewiesen worden. Auch bei ihr sehen wir oberhalb einer beiderseits scharf begrenzten Wasserstoffzone ein anderes, offenbar leichteres Gas, das Coronium, dessen sehr ausgedehnter Bereich, die Corona, nur bei totalen Sonnenfinsternissen sichtbar wird. Auch bei diesem Gase ist die Trägheit außerordentlich gering, denn bekanntlich sind die Kometen 1680, 1843 I, 1880 I, 1882 II und 1887 I durch die Corona hindurchgegangen, ohne daß sich ein Widerstand nachweisen ließ, ebenso wie die Sternschnuppen ohne Widerstand das Geocoronium durchdringen und erst im Wasserstoff aufleuchten.

Wegen dieser vollkommenen Analogie ist es naheliegend, das unbekannte irdische Gas mit dem gleichfalls unbekannten Ele-



Mutmaßliche Zusammensetzung der oberen Luftschichten.

ment der Sonnencorona zu identifizieren. Der Hinblick auf diese Möglichkeit war auch ausschlaggebend bei der Wahl des provisorischen Namens „Geocoronium“. Einstweilen stößt diese Identifizierung noch auf Schwierigkeiten, da die Spektren verschieden sind. Das Coronium der Sonne ist durch eine grüne Linie bei 532 charakterisiert, während die Polarlichtlinie bei 557 $\mu\mu$ liegt. Berücksichtigt man aber, daß alle Elemente über mehrere, oft viele verschiedene Spektren verfügen, welche je nach den Versuchsbedingungen aus unbekannten Ursachen miteinander abwechseln, daß speziell Bogenpektrum, Funkenspektrum, Flammenspektrum und das Spektrum in der GEISSLER-Röhre im allgemeinen verschieden voneinander sind, so darf man offenbar aus diesem Unterschied der Spektren noch nicht schließen, daß auch die Gase verschieden sind, zumal wenn man beachtet, daß es sich beim Polarlicht offenbar um elektrisches Glühen, in der Sonnencorona aber wohl um Temperaturglühen handelt. Die vollkommen parallele Art des Auftretens in der Sonnen- und Erdatmosphäre, sowie das ihnen zuzuschreibende außer-

ordentlich geringe spezifische Gewicht scheinen dagegen schwerwiegende Argumente für die Identität zu bilden.

Die Annahme liegt außerordentlich nahe, daß auch diese letzte Schicht der Erdatmosphäre, das Geocoronium, noch einen Dämmerungsbogen verursacht, und daß dieser Dämmerungsbogen mit dem wesentlichsten Teil des Zodiakallichtes identisch ist.¹ Die charakteristische Pyramidenform, in welcher dies erscheint, würde die Annahme nötig machen, daß die Massenverteilung in der Sphäre des Geocoroniums bereits Unregelmäßigkeiten unterliegt; doch gerade dies führt zu einer neuen Analogie mit der Sonnenatmosphäre, da ja auch die Sonnencorona eine sehr eigenartige, noch unerklärte Massenverteilung zeigt.

Dies gilt zunächst allerdings nur für die Hapterscheinung. Um auch die schwache Lichtbrücke, die sich über den ganzen Himmel zieht, sowie die Lichtverstärkung im Gegenpunkt der Sonne (den „Gegenschein“) zu erklären, müßte man annehmen, daß der interplanetarische Raum mit diesem leichtesten Gase in höchster Verdünnung angefüllt wäre, und man käme — die Identität des Coroniums mit dem Geocoronium vorausgesetzt — auf diese Weise dazu, die Gesamterscheinung auf eine zur Sonne gehörige, den ganzen Raum des Planetensystems erfüllende Coroniumatmosphäre zurückzuführen, von welcher die Sonnencorona und die Geocoroniumsphäre nur lokale Verdichtungen darstellen.

Es muß dabei dahingestellt bleiben, ein wie großer Teil der Lichtreflexion auf die Beleuchtung kleinster, in diesem Raume verstreuter fester Massenteilchen zurückzuführen ist, denen SEELIGER sogar die Hauptrolle zuteilt.²

Es sind indessen neuerdings namentlich von BIRKELAND³ sehr beachtenswerte Versuche gemacht worden, das Zodiakallicht auf die Kathodenstrahlung der Sonne zurückzuführen, in ähnlicher Weise, wie STÖRMER auch seine Theorie zur Erklärung der Struktur der Sonnencorona verwenden will.⁴ Über diese Fragen können wohl

¹ Zu diesem Resultat kommt namentlich F. SCHMID, Neue Beobachtungen über das Zodiakallicht. *Beitr. z. Geophysik* 11 (1911), 1, 112—131; vgl. auch ebendort 9 (1908), 113.

² Über kosmische Staubmassen und das Zodiakallicht. Sitz.-Ber. München 31, 265; SEELIGERs Schüler K. SCHWEND vertritt dieselbe Ansicht in seiner Arbeit: Zur Zodiakallichtfrage (Inaug.-Diss. München 1904), welche viel Literatur enthält.

³ BIRKELAND, Sur la lumière zodiacale. *Compt. rend.* 6 février 1911.

⁴ STÖRMER, Sur la structure de la couronne du soleil. Ibidem 20 février

gegenwärtig die Akten noch nicht geschlossen werden, doch gewinnt die früher von RESPIGHI, VOGEL und WRIGHT gemachte Beobachtung, daß bisweilen im Spektrum des Zodiakallichts auch die Nordlichtlinie auftritt, nunmehr an Bedeutung. Auch die von BRENDL und WIECHERT gemachte Wahrnehmung, daß die Nordlichtlinie mitunter überall am Nachthimmel zu beobachten ist, gehört hierher.

Bei einer konsequenten Durchführung dieser Gedanken wird man zu einer sehr weittragenden Anwendung hingeleitet, für welche bereits ZÖLLNER und ROGOWSKI, freilich ausgehend von den unvollkommenen älteren Ansichten, die ersten Anfänge geliefert haben; es ergibt sich nämlich die Frage, ob nicht die Atmosphären der verschiedenen Himmelskörper in unserem Sonnensystem untereinander nach den Gasgesetzen im Gleichgewicht sind. Man könnte sie als lokale Verdichtungen einer das ganze Sonnensystem umspannenden Sonnenatmosphäre auffassen, so daß Druck und Zusammensetzung an jeder Planetenoberfläche eine einfache Funktion des Sonnenabstandes und der Schwerkraft des Planeten wären. Natürlich könnte dieser Satz nur für solche Gase gelten, die weder verbraucht noch erzeugt werden. Da diese Bedingung streng wohl nirgends zutrifft, so wird man auch nur eine näherungsweise Gültigkeit des Satzes erwarten.

Eine Behandlung dieser Frage würde uns hier aber allzuweit von unserer Aufgabe entfernen.

1911 und: *La structure de la couronne du soleil dans la théorie d'Arrhenius.*
Ibidem 6 mars 1911.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1912.

Über ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Rubidium neben viel Kalium.¹

Von

ERNST WILKE-DÖRFURT.

Mit 1 Figur im Text.

Das Problem, kleine Mengen Rubidium neben viel Kalium zu bestimmen, erwuchs bei einer vom Verbands für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagern angeregten und vom Verfasser übernommenen Untersuchung über das Vorkommen und die Verbreitung der seltenen Alkalien in den Salzlagern. Von vornherein mußte von der Verwendung irgendeiner gewichtsanalytischen Methode Abstand genommen werden. Denn die Mengen, in denen das Rubidium in den Salzlagern zu erwarten ist, sind, wie die qualitativen Befunde verschiedener Forscher gezeigt haben, außerordentlich geringe,² und es kommt hinzu, daß die so sehr große Ähnlichkeit von Kalium und Rubidium die Abscheidung des letzteren zu einer sehr schwierigen analytischen Aufgabe macht. Auf Erfolg durfte man nur hoffen, wenn eine Methode gefunden wurde, die erstens die Bestimmung kleiner Mengen ermöglichte, und zweitens das Rubidium in seiner Bestimmungsart unabhängig vom Kalium machte. Der einzig gangbare Weg schien daher der eines spektralanalytischen Verfahrens zu sein.

Überblickt man in ihrer Gesamtheit die bereits vorliegenden Versuche einer quantitativen Spektralanalyse,³ so gelangt man zu dem Ergebnis, daß sie sämtlich einer Anwendung auf das vorliegende Problem nicht fähig sind und bis auf eine einzige Ausnahme überhaupt nicht verdienen quantitative Spektralanalyse genannt zu werden. Es ergibt sich, daß man weder erreicht hat, die Spektren so zu erzeugen, daß gleiche Mengen eines Stoffes stets den gleichen

¹ Aus der Habilitationsschrift des Verfassers.

² HAMMERBACHER, Diss. Erlangen 1874, A. 176 (1875), 82. — FEIT und KUBIERSCHKY, *Ch. Ztg.* 16 (1892), 335.

³ Sie finden sich zusammengestellt und kritisch besprochen bei KAYSER, *Handbuch der Spektroskopie*, Bd. 5 (1910).

Spektraleffekt geben, noch zuverlässige Verfahren gefunden hat, die Spektraleffekte zu messen. Die Linien fanden sich in bezug auf ihre Zahl, die Dauer ihres Leuchtens, ihre Breite und schließlich ihre Helligkeit bei verschiedenen Konzentrationen verschieden, aber die Beträge dieser Verschiedenheiten im einzelnen Falle zu messen ist nicht gelungen, und über Abschätzungen ist man nicht hinausgelangt.

Von den Prinzipien der Erzeugung eines Spektrums mußten nach einer Durchsicht der vorliegenden Literatur¹ diejenigen des Funken- und des Bogenspektrums in Fortfall kommen. Es liegt in der Natur dieser Lichtquellen, daß sie zwar für qualitative Zwecke wegen ihrer Intensität bis zu großen Empfindlichkeiten brauchbar sind, indessen für quantitative Bestimmungen durch ihre Unstetigkeit sich nicht eignen. Das alte Verfahren, eine gewöhnliche Gasflamme zu färben und das von ihr ausgestrahlte Licht nach spektraler Zerlegung photometrisch zu betrachten, hat zu einem vollen Erfolge noch nicht geführt, weil sich in der Erzeugung einer stetigen Lichtstärke und in dem Beobachtungsverfahren Schwierigkeiten in den Weg stellten. Die Knallgasflamme, die wegen ihrer höheren Temperatur größere Lichtstärken gibt, zusammen mit einem photometrischen Meßverfahren für Zwecke der quantitativen Spektralanalyse zu benutzen, unternehmen HEMPEL und VON KLEMPERER² im Falle des Lithiums. Sie können ihr schönes Verfahren bis zu großer Leistungsfähigkeit ausbauen, müssen jedoch mit den prinzipiellen Nachteilen arbeiten, an denen es von Hause aus leidet. Einmal ist eine Versuchsanordnung, die dazu zwingt, Wasserstoff und Sauerstoff zu einer gleichmäßig brennenden Flamme zu vereinigen bei den erheblichen Schwierigkeiten, die in der Druckregulierung liegen, für einen dauernden Gebrauch bei der Ausführung von vielen Einzelbestimmungen nicht handlich, und zweitens haben sie bei photometrischen Vergleichen der Linienintensitäten die Unsicherheiten der subjektiven Beobachtung durch das Auge mit in Kauf zu nehmen.

In dem hier beschriebenen Verfahren wird an Stelle der Photometrie die Vergleichung der auf einer photometrischen Platte durch die Spektrallinien erzeugten Schwärzungen gesetzt. Es wird ferner eine Anordnung beschrieben, mit deren Hilfe man eine mit dem zu untersuchenden Salz gefärbte Bunsen-

¹ Vgl. dazu KAYSER, l. c.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 23 (1910), 1756.

flamme als Lichtquelle benutzen kann, und angegeben, welchen Anforderungen ein zum Hervorrufen solcher Spektren und zu ihrer photographischen Festlegung dienender Apparat genügen muß, und wie sich in das Einbringen der Substanz in die Flamme, Belichtungszeit, Entwickeln, Weiterbehandeln und Vergleichen der Platten eine für quantitative Bestimmungen ausreichende Konstanz der Versuchsbedingungen bringen läßt.

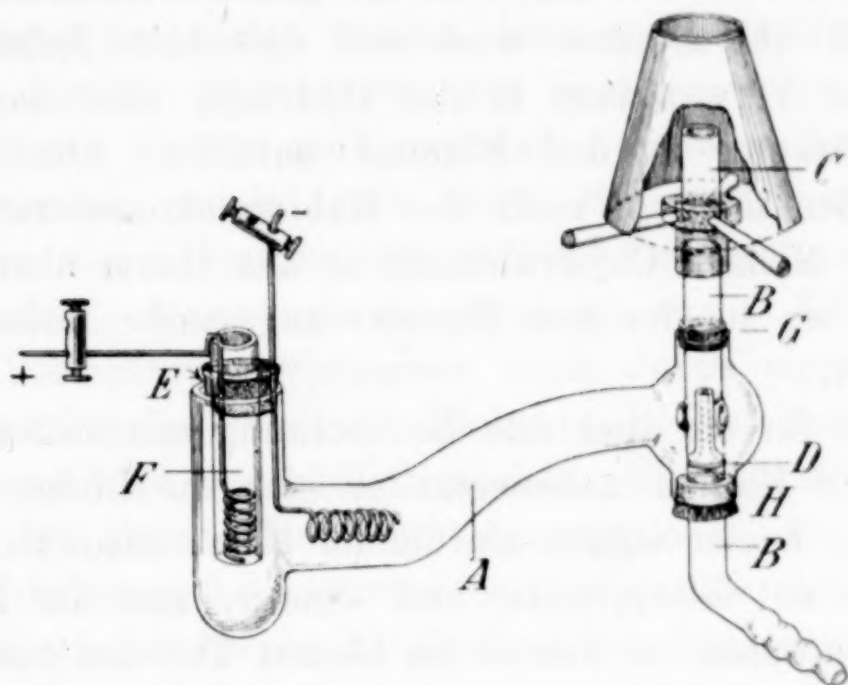
Ein für den beabsichtigten Zweck sehr geeigneter Apparat war ein Spektrograph, den der Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam, Herr Prof. Dr. KARL SCHWARZSCHILD in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte. Ihm, wie auch Herrn Prof. Dr. EBERHARD, der bei orientierenden Vorversuchen ihn freundlichst unterstützte, weiß der Verfasser herzlichen Dank. Das erwähnte Instrument hat ein Prisma, dessen Dispersion $4^{\circ} 15'$ zwischen c und h beträgt; die Öffnung des Kollimators und der Kamera beträgt je 19 mm, die Brennweite je 190 mm.

Für das Gelingen quantitativer Messungen war in erster Linie wichtig ein Spektralbrenner. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Konstruktion solcher Brenner¹ genügte keiner ganz den Anforderungen, und es wurde deshalb mit den Erfahrungen, die BECKMANN, RUPP und RIESENFELD an den von ihnen angegebenen Lampen gemacht haben, eine Anordnung zusammengestellt, die eine gleichmäßige Flammenfärbung bei hinreichender Lichtstärke gewährleistete. Sie bestand aus einem Brennerrohr, einem BECKMANNschen Gefäß und zwei Elektroden (vgl. Figur). Das Brennerrohr B ist ein Glasrohr, knieförmig gebogen und am unteren Ende zum Festhalten des Gas Schlauches gewulstet. Bei D ist ein Kapillarrohr eingeschmolzen, und das äußere Brennerrohr ist mit zwei Luftzuführungsöffnungen versehen. Die Maße sind die folgenden: innere Weite 9 mm, Wandstärke 1.2 mm, Länge des Kapillarrohres 29 mm, innere Weite 0.8 mm, Länge des Brennerrohres von dem Beginn der Kapillare 70 mm. Das obere Ende des Brennerrohres c besteht aus einem mit Hilfe eines Gummischlauches an das Rohrende angesetzten Stück Porzellanrohr (5 cm Länge, 0.9 cm innere Weite, 2.5 mm Wandstärke). Am oberen glasierten Ende brennt dann die Flamme, ohne aus der Porzellansubstanz färbende Bestandteile aufzunehmen. Das Glasgefäß A hat die Ausmessungen: Länge des Anodenteils

¹ KAYSER, Spektralanalyse I, 149. Studien über die Spektralanalyse, S. 58. *Z. phys. Chemie* **34** (1900), 593; **35** (1900), 443. 652; **40** (1902), 465; **57** (1907), 641. *Compt. rend.* 1908 II, 824. *Z. anorg. Chem.* **38** (1904), 106.

8 cm, innere Weite 2.8 cm, Länge des Kathodenteils 12.5 cm, innere Weite 2.8 cm sich verjüngend auf 1.8 cm, lichte Weite bei *H* und *G* 1.8 cm, Höhe des Kugelteils zwischen *G* und *H* 5.5 cm, lichter Durchmesser der Kugel 3.5 cm.

In sein offenes Ende wird ein Kork eingesetzt, der bei *E* so weit eingekerbt ist, daß genügend Luft zum Brenner angesogen werden kann. Zwischen Glaswand und Stopfen führt der Kathoden-



draht und in das Rohr *F* die Anode. Bei *G* und *H* ist mit Gummischlauch das Gefäß *A* am Brennerrohr gedichtet. Zur Reinigung kann das Ganze leicht auseinandergenommen werden und bei geeigneter Form der Verschlüsse und des Stopfens für jeden neuen Versuch in genau gleicher Weise wieder zusammengesetzt werden. Es genügt ein Ausspülen mit Wasser, auf das man bei genaueren Versuchen noch ein Spülen mit Alkohol und Äther folgen läßt.

Die zu untersuchende Substanz wird in das Gefäß *A* eingegeben. Die Dimensionen der hier beschriebenen Anordnung verlangten 40 ccm Lösung. Die Färbung der Flamme geschieht nach dem von BECKMANN und RIESENFELD schon benutzten Prinzip der elektrolytischen Zerstäubung. Die Elektroden bestanden aus Platindraht von 0.8 mm Dicke und wurden in der aus der Figur ersichtlichen Weise in Spiralform verwendet. Die anodisch entwickelten Gase, Sauerstoff und ein wenig Chlor konnten durch das Schutzrohr *F* vom Kathodenraum ferngehalten und abgeleitet werden. Daß von dem entwickelten Chlor die Anode angegriffen wäre, ist nie beobachtet worden.

Bei den angegebenen Ausmessungen der Apparatur erwies sich

ein Strom von 4.5 Volt und 2.5 Ampere als geeignet. Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung im Kathodenraum erfolgte kleinblasig und gleichbleibend. Um sie auch von Versuch zu Versuch gleichmäßig zu gestalten, mußte man dafür Sorge tragen, daß stets gleiche Salzkonzentrationen der Elektrolyse unterworfen wurden. Es wurden in bezug auf ihren Gesamtsalzgehalt 10% ige Lösungen der Chloride von Kalium und Rubidium verwendet. Bei so hoher Salzkonzentration ist man sicher, daß der gesamte Stromtransport vom Kaliumchlorid übernommen wird und daß kein Rubidium durch elektrolytische Verwandlung in das Hydroxyd oder das Perchlorat sich der Wirkung in der Flamme entzieht. Die Wasserstoffbläschen reißen dann je nach der Rubidiumkonzentration größere oder kleinere Mengen Chlorrybium in den Raum über dem Elektrolyten, von wo sie der vom Brenner angesaugte Luftstrom in die Flamme führt.

Während für die spektrale Beobachtung mit bloßem Auge von Rubidium und Kalium nebeneinander sich die Linien dieser Elemente im Rot besser eignen als die im Blau, besonders bei Spektralapparaten mit Glasprismen und -linsen, sind für Zwecke der Spektralphotographie die Linien im blauen Teil des Spektrums bei weitem brauchbarer. Es wurde der Teil des sichtbaren Spektrums von etwa $396 \mu\mu$ bis $435 \mu\mu$ herausgeblendet, der bei $404.5 \mu\mu$ die violette Kaliumlinie und bei 420 und $422 \mu\mu$ die blaue Doppellinie des Rubidiums zeigt. Da in diesem Gebiet auch Linien liegen, die von dem inneren blauen Kegel der Bunsenflamme herrühren (dem sog. Swanspektrum), so muß man, um Täuschungen und Störungen zu vermeiden, dieses Kegellicht der Flamme sorgfältig abblenden. Bei der Konstruktion des oben beschriebenen Brennerrohres ist es aus demselben Grunde von Wichtigkeit, darauf zu achten, daß die Flamme des Spektralbrenners einen möglichst kleinen und scharf begrenzten inneren Kegel hat. Eine weitere Störung der quantitativen Messungen mit Hilfe von Intensitätsunterschieden ergibt sich aus einer Untergrundsschwärzung der Platten, die von leuchtenden, mit der vom Brenner angesaugten Luft in die Flamme gelangten Staubteilchen herrührt. Man muß deshalb für möglichst staubfreie und ruhige Luft im Arbeitsraum sorgen.

Die Einstellung der Flamme vor dem Spalt des Spektrographen geschah so, daß stets dieselbe Stelle der Flamme in gleichbleibender Schichtdicke in den einzelnen aufeinanderfolgenden Versuchen zur optischen Wirkung kam. Das konnte mit gut regulierbaren Stativen

und Schrauben erreicht werden, wenn man sich zur Beobachtung einer Visiervorrichtung mit Spiegel bediente. Geringste Abweichungen gegen eine im ersten Versuch vorgenommene Einstellung ließen sich so scharf erkennen und leicht beseitigen.

Die Belichtung währte bei Serienversuchen je eine halbe Stunde. Daß das Verfahren eine so lange Belichtungsdauer zuläßt, ist ein Vorteil. Kleine, unvermeidliche Schwankungen in der Intensität der Flamme, die hauptsächlich von einem Flackern durch Luftbewegungen verursacht werden, können sich völlig ausgleichen, ebenso wie geringe Änderungen des Gasdruckes in der Leitung. Diesem letzteren Punkte muß natürlich besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, wenn durch starke Beanspruchung an benachbarten Teilen des Leitungsnetzes größere Druckschwankungen vorausgesehen sind. Man kann sie durch die von v. KLEMPERER¹ beschriebene Vorrichtung, wirksamer noch durch eigens dafür konstruierte Druckregler, wie ein solcher z. B. bei der JUNKERSchen Bombe benutzt wird, unschädlich machen. Eine kürzere Belichtungsdauer ließ bei kleinen Rubidiumkonzentrationen die Spektrallinien nicht deutlich genug hervortreten und wesentlich längere Dauer bewirkte, daß ein dichteres kontinuierliches Spektrum, von Staubteilchen herrührend, den Untergrund verschleierte.

Das Prinzip der Methode, aus verschiedenen Dichten von Schwärzungen auf der photographischen Platte auf verschiedene Intensitäten des wirkenden Lichtes und damit auf verschiedene Konzentrationen der untersuchten Lösungen quantitative Schlüsse zu ziehen, setzt eine von Versuch zu Versuch gleiche Lichtempfindlichkeit der photographischen Schicht voraus. Für Untersuchungen, die eine sehr große Genauigkeit erfordern, ist eine solche Gleichmäßigkeit der Schichten von namhaften Autoritäten auf dem Gebiete der Spektralphotographie² in Zweifel gezogen worden. Für den hier verlangten Genauigkeitsgrad konnten indessen Versuche von G. LEIMBACH³ die Annahme rechtfertigen, daß erhebliche Fehler aus Empfindlichkeitsunterschieden nicht zu befürchten waren. Um Ungleichheiten aus verschiedener Herkunft, verschiedener Lagerung und verschiedenem Alter der Platten auszuschalten, wurden die in der Größe 2×78 mm verwendeten Platten direkt von der Fabrik bezogen. Ein Vergleich der Empfindlichkeit verschiedener Platten-

¹ Dissertation 1910, S. 19.

² Vgl. HARTMANN, EDERS, Jahrbuch 1906.

³ Zeitschr. wissensch. Photogr., Photophysik u. Photochemie 7 (1909), 199.

sorten ergab, daß die Agfaplatten „extra rapid“ der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, sich für den vorliegenden Zweck am besten eigneten. Sie weisen gerade in dem untersuchten Spektralgebiet ein Empfindlichkeitsmaximum auf und können bei der massenhaften Herstellung eher stets frisch und gleichmäßig erhalten werden als die nur besonderen Zwecken dienenden verschiedenen farbenempfindlichen Plattensorten.

Die Entwicklung und Weiterbehandlung der belichteten Platten muß naturgemäß in allen Teilen völlig gleichartig vorgenommen werden. Das wurde dadurch angestrebt, daß man stets den gleichen Entwickler, das gleiche Fixiersalz, gleiche Konzentrationen dieser Flüssigkeiten, mit der Uhr gemessene gleiche Zeiten bei beiden Prozessen, bei konstanter Temperatur des Arbeitsraumes benutzte. Das gibt indessen nur angenäherte Gleichheit der Versuchsbedingungen. Hieraus ist des öfteren eine ungünstige Beurteilung solcher auf einer photographischen Methode beruhenden Messungen abgeleitet worden. Wie die hier beschriebenen Versuche zeigten, gilt auch das nur für Messungen, die einen sehr hohen Grad von Genauigkeit besitzen sollen. Die Gleichmäßigkeit, die sich ganz von selbst in den einzelnen Handgriffen so einfacher Arbeitsmethodik einstellt, genügt schon vollkommen, um befriedigende und übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Als Entwickler diente Edinol der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. Es wurde mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:30 verdünnt. Nach dem Entwickeln wurden die Platten mit Wasser gespült und in Natriumthiosulfatlösung (ein Teil kalt gesättigte Lösung von reinem Salz und drei Teile destilliertes Wasser) fixiert. Sodann wurden die Platten gewaschen und getrocknet. Der Übelstand, daß sich auf die langsam trocknende Gelatineschicht Staubteilchen aus der Luft absetzten, wurde beseitigt dadurch, daß die Platten unter einer Exsikkatorglocke über ausgeglühtem Sand getrocknet wurden.

Die Schwärzungen, die man auf den entwickelten, fixierten und getrockneten Platten erhielt, waren bei den verschiedenen Konzentrationen der verwendeten Lösungen so weit in ihrer Intensität voneinander verschieden, daß es genügte, die Platten im schräg durchfallenden Tageslicht zu vergleichen.

Zur Prüfung des Verfahrens wurde zunächst eine Serie von verschiedenen Chlorkalium-Chlorrubidiumgemischen aus reinen Salzen hergestellt. Je 40 ccm dieser Vergleichslösungen wurden in der beschriebenen Anordnung elektrolytisch im Spektralbrenner ver-

stäubt und die Rubidiumlinien $422\ \mu\mu$ und $420\ \mu\mu$ photographiert. So gewann man aus den Konzentrationen

	RbCl %	KCl %		RbCl %	KCl %
1.	1.0	9.0	9.	0.02	9.98
2.	0.8	9.2	10.	0.01	9.99
3.	0.6	9.4	11.	0.009	9.991
4.	0.1	9.9	12.	0.008	9.992
5.	0.08	9.92	13.	0.007	9.993
6.	0.06	9.94	14.	0.006	9.994
7.	0.04	9.96	15.	0.005	9.995
8.	0.03	9.97			

eine gleiche Anzahl Platten. Nun wurden künstliche Gemische hergestellt, die gleicher Behandlung unterworfen wurden. Die gewonnenen Platten wurden mit denen der Vergleichsserie verglichen. Die Ergebnisse waren z. B. bei einer derartigen Prüfung folgende:

Prozentgehalt an RbCl	Berechnet	Gefunden
Lösung I	0.8	0.8
„ II	0.03	0.035
„ III	0.008	0.009

Für die Zuverlässigkeit des Verfahrens spricht, daß die Prüfungslösungen mehrere Monate nach Herstellung der Vergleichsplatten untersucht wurden. Dadurch waren naturgemäß einige der äußeren Bedingungen, wie Temperatur des Arbeits- und des Dunkelraumes, andere geworden, was jedoch für die hier verlangte Genauigkeit ohne Belang war. Aus vielfach wiederholten derartigen Prüfungen ging unzweideutig hervor, daß man die Größenordnung eines unbekannten Rubidiumgehalts — ob Zehntel-, Hundertstel- oder Tausendstelprozente vorliegen — mit unfehlbarer Sicherheit bestimmen kann. In den verschiedenen Größenordnungen sind Abweichungen von Bruchteilen einer Einheit bis hinauf zu einer ganzen Einheit möglich, aber auch nicht mehr. Man kann mit Hilfe des Verfahrens in Chlorkalium ein Zweitausendstel Chlornrubidium noch eben, ein Tausendstel sicher bestimmen. Um wie vieles schärfer die photographische Platte Linienintensitäten unterscheidet als das Auge, zeigt der Vergleich mit den Ergebnissen von KLEMPERERS, der z. B. Chlorkalium neben der fünfzigfachen Menge Chlornatrium schon nur noch eben zu erkennen vermochte.

Für den die Arbeit veranlassenden Endzweck, in Kaliumsalzen der deutschen Salzlager kleine Mengen Rubidium aufzusuchen, genügt die mit dem Verfahren erreichte Genauigkeit schon vollauf.

Es wird sich zunächst darum handeln, festzustellen, ob Zehntel-, Hundertstel oder Tausendstel eines Prozentes oder noch weniger Chlorrybidium mit dem Chlorkalium vergesellschaftet sind. Man wird Anreicherungen über einen Durchschnittswert leicht finden und Rubidium führende Schichten innerhalb einer Lagerstätte verfolgen können. Rohsalze, die einen unter der Grenze von 0.005 % liegenden Rubidiumchloridgehalt haben, könnte man durch ein Anreicherungsverfahren herrichten. Indessen werden vorderhand so arme Salze kein Interesse beanspruchen.

Wenn es erwünscht wird, auch noch Zehntel- und Hundertstелеinheiten in den Größenordnungen festzulegen, dann wird man das Verfahren dem anpassen können. Es müßte dann an die Stelle der bisher ausreichenden Vergleichung mit bloßem Auge eine direkte Messung der Schwärzungsintensitäten mit einem dafür geeigneten Instrument treten. So verlockend es auch ist, zur Lösung des analytischen Problems der Bestimmung des Rubidiums neben Kalium diesem Verfahren bis an die äußerste Grenze seiner Leistungsfähigkeit nachzugehen, so ist es doch vorderhand wichtiger, es in seiner jetzigen Form für die Untersuchung der Salzlager zu verwenden. Denn bei der ungeheuren Ausdehnung, welche die Kaliindustrie zu gewinnen beginnt, steht zu befürchten, daß wichtige Lager, deren Durchforschung nach Rubidium Aufschlüsse über Gesetzmäßigkeiten seiner Verbreitung und Verteilung geben kann, ausgebeutet und unzugänglich geworden sind, bevor die in ihnen sich findenden Salze untersucht sind.

Es wurden mit Hilfe der hier beschriebenen Methode von Herrn cand. phil. G. HEYNE unter Leitung des Verfassers Carnallite der Ascherslebener und der Staßfurter Lagerstätte auf ihren Rubidiumgehalt hin untersucht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Dem Verbande zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten ist der Verf. für die Gewährung von Geldmitteln zur Ausführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Göttingen, Allgemeines Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1912.

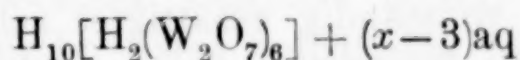
Die Konstitution der Metawolframate.

(Schlußwort an Herrn H. Copaux.)

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Mit den Darlegungen, mit denen Herr COPAUX unsere Diskussion über die Auffassungsweise der Metawolframate abschließt,¹ kann ich in allen wesentlichen Punkten außerordentlich zufrieden sein. Herr COPAUX erkennt nicht nur den Wert der WERNER-MIO-LATISCHEN Hypothese für die Erklärung der anderen Heteropolysäuren an, sondern er benutzt sie sogar selbst bei seinen Untersuchungen der Metawolframate und kommt auf Grund derselben zu einem Formelbild, das diese Verbindungen in glücklichster Weise der Systematik der Heteropolysäuren einfügt. Sie sind als Derivate eines koordinativ gesättigten Anions $[XO_6]^n$ zu betrachten, und zwar als Verbindungen, in denen das Wasser die zentrale Stelle des komplexen Anions einnimmt. Es ergibt sich hieraus unter Verdreifachung der bisherigen Formel der Metawolframsäure $H_2W_4O_{13} + xaq$ die Formel:



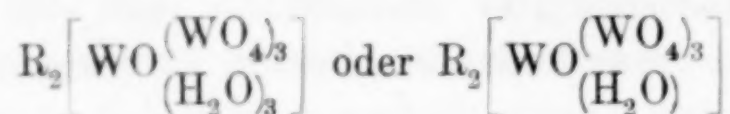
die sich von dem hypothetischen Anion $[H_2O_6]^x$ ableitet. Konsequentermaßen muß man nunmehr die Metawolframate ganz analog wie die anderen Heteropolysäuren, z. B. die Wolframsäuresilikate usw. als 12 Wolframsäureaquate bezeichnen, wodurch sowohl ihre Natur als Heteropolysalze, wie die Zugehörigkeit des Konstitutionswassers zum Anion gekennzeichnet wird.

Daß die Metawolframate ein wasserhaltiges, komplexes Anion enthalten und demnach nicht zu den Isopolysalzen, sondern zu den Heteropolysalzen zu zählen sind, hatte sich schon aus meiner ersten Untersuchung² ergeben. Ich ließ es unentschieden, ob sie auf das Molekül $R_2W_4O_{13}$ berechnet, ein oder drei Mol H_2O fest binden,

¹ Zeitschr. anorg. Chem. 74 (1912), 351.

² Zeitschr. anorg. Chem. 69 (1911), 247.

neigte mich allerdings mehr der letzteren Ansicht zu und stellte als „vorläufigen“ Ausdruck für meinen Befund die Formeln:



auf. Ich betrachtete diese Formeln als „vorläufige“, da sie den Forderungen der Koordinationshypothese nicht genügten.

Die nunmehr von Herrn COPAUX gewählte Formulierung entscheidet für die letztere dieser beiden Formeln, mit der sie bei Verdreifachung derselben analytisch identisch ist, und ich schließe mich demgemäß seiner Ansicht, die er durch eine Reihe von Versuchen über die Analogie der Metawolframate mit anderen Heteropolysulfaten experimentell stützt, vollständig an.

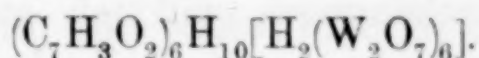
Allerdings bleiben hierbei noch einige Schwierigkeiten bestehen. Die 12 Wolframsäureaquosäure $H_{10}[H_2(W_2O_7)_7]$ müßte zehnbasisch sein, während die bisher bekannten Metawolframate, in der neuen Formulierung $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$, nur sechsbasisch sind. Ich habe nun schon wiederholt darauf hingewiesen,¹ wie die wahren Neutralsalze von Heteropolysäuren, deren Anionen durch Hydroxylionen leicht spaltbar sind, darzustellen sind. Das Wolframsäureaquatanion ist offenbar noch wesentlich unbeständiger wie das vieler anderer Heteropolysäuren, z. B. das Wolframsäuresilikatanion usw., das geht schon aus der geringen Beständigkeit der freien Metawolframsäure hervor. Daher gelang es mir auch nicht, analog wie bei den anderen Heteropolysäuren, hier ein vollständig gesättigtes zehnbasisches Guanidiniumsalz zu isolieren. Das früher von mir beschriebene Guanidiniumsalz² ist in der neuen Formulierung $(CN_3H_6)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 3H_2O$ sechsbasisch. Ein geringer Überschuß von Guanidiniumkarbonat bei der Darstellung des Salzes spaltet das Wolframsäureaquatanion sofort unter Bildung nicht komplexer Wolframatationen. Ich hielt es nun für möglich, ein zehnbasisches Wolframsäureaquat zu erhalten, wenn man eine Basis suchte, die einerseits schwerlösliche, sofort ausfallende Salze bildet, andererseits möglichst wenig Hydroxylionen in wässriger Lösung liefert. Diesen Anforderungen schien mir das Dimethylpyron zu entsprechen, das bekanntlich sehr zur Bildung von Oxoniumsalzen mit Heteropolysäuren neigt.

Läßt man in eine konzentrierte wässrige Lösung von Dimethyl-

¹ Z. anorg. Chem. 70 (1911), 73. Zeitschr. f. Elektrochem. 17 (1911), 694.

² l. c. S. 251.

pyron langsam eine Lösung von Metawolframsäure eintropfen, so scheidet sich das Salz in weißen Kristallnadeln ab. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab nach Bestimmungen von Herrn JOHANNES JAENICKE die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
C	13.87 %	13.04 %
H	1.65	1.79
WO ₃	76.56	77.01

Es liegt also auch hier ein sechsbasisches Salz vor; die geringe Basizität des Dimethylpyrons genügt offenbar nicht, um ein höher basisches Salz zu bilden, so günstig sie andererseits für die Konservierung des komplexen Anions ist.

Trotz dieser Mißerfolge stehe ich nicht an, die von COPAUX vorgeschlagene Formulierung für den zurzeit treffendsten Ausdruck für die Metawolframate zu halten, und ich werde in einer demnächst erscheinenden Untersuchung des Herrn J. FELIX zeigen können, daß auch bei den Molybdänaten eine den Metawolframaten entsprechende Verbindungsreihe existiert, daß nämlich die sogenannten Oktomolybdänate in Wirklichkeit komplexe Molybdänsäureaquate sind.

Auch einfache, nicht komplexe Anionen bilden häufig nur schwierig oder gar nicht gesättigte Salze, die ihrer höchsten Basizität entsprechen. Bekannte Beispiele hierfür sind die Phosphorsäure, deren dreibasische Salze vollständig hydrolytisch gespalten sind, und die Phosphorige Säure, die nur ein- und zweibasische Salze bildet. Daß zehnbasische Wolframsäureaquate nicht existenzfähig sind, kann man aus der Zersetzbarkeit des Anions durch Hydroxylionen leicht erklären, da die durch Hydrolyse des Kations verursachte Alkalität der Lösung das Anion sofort zerstören muß.

Dieselben Erwägungen gelten für die Basizität und die Konstitution der übrigen Heteropolysäuren und deswegen kann ich den Ausführungen von Herrn COPAUX nicht folgen, der zwischen „normaler“ und „sekundärer“ Basizität bei diesen Säuren unterscheidet. Als normal basisch bezeichnet er die Salze, die nicht hydrolytisch gespalten werden, deren Lösungen gegen Phenolphthalein neutral reagieren, während die höher basischen, gesättigten, aber hydrolytisch spaltbaren der „sekundären“ Basizität entsprechen sollen. Diese Klassifikation halte ich für überflüssig und unhaltbar: nach

ihr müßte man die Phosphorsäure „normal“ als zweibasisch, „sekundär“ als dreibasisch betrachten, eine Annahme die allen Tatsachen widerspricht, da diese Säure unzweifelhaft „normal“ dreibasisch ist.

Angesichts der im wesentlichsten Punkte erzielten Übereinstimmung unserer Anschauungen will ich auf diese und andere kleine Divergenzen hier nicht weiter eingehen. Meine demnächst erscheinenden weiteren Arbeiten über Heteropolysäuren werden mir vielleicht Gelegenheit bieten, auf eine oder die andere Frage zurückzukommen.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium. 1. April 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1912.

Über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteor-eisen und das Verhalten der „Neumannschen Linien“ im erhitzten Kamazit.¹

Von

FRIEDR. BERWERTH und G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über das Verschwinden der Neumannschen Linien in erhitztem Kamazit bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen.

Nach Untersuchungen von LINCK² und MÜGGE³ liegt auf den Gleitflächen, die den NEUMANNschen Linien entsprechen, eine Zwillingslamelle. Auf dem Streifen, in dem diese Zwillingslamelle von der polierten Fläche des Kamazits geschnitten wird, bildet sich beim Ätzen ein Kanal: die NEUMANNsche Linie; es ist also offenbar die Lösungsgeschwindigkeit der Zwillingslamelle, deren Moleküle sich in einem Zwangszustand befinden, größer als die der umgebenden natürlichen Kamazitmasse. Der Zwangszustand in der Zwillingslamelle wird dahin streben sich mit der Zeit auszugleichen, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche in hohem Maße von der Temperatur abhängen wird.

Durch folgende Versuche haben wir gesucht uns über jene Geschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur näher zu orientieren, indem wir Platten aus einem und demselben Kamazit des Eisens von Mount Joy, der vor dem Erhitzen die NEUMANNschen Linien in schönster Deutlichkeit zeigte, verschiedene Zeiten lang auf bestimmte Temperaturen erhitzen und die Ätzbilder auf den nach dem Erhitzen wieder polierten Flächen untereinander und mit den ursprünglichen Ätzbildern verglichen.

Resultate der Versuche. Zu den Versuchen wurden Plättchen nach den Würfelflächen des Kamazits aus dem Meteoreisen

¹ Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXX, Abt. I, Januar 1911.

² G. LINCK, *Zeitschr. f. Kryst.* 20 (1892), 209.

³ O. MÜGGE, *Neues Jahrbuch f. Min.* [2] 1899, 63.

von Mount Joy geschnitten und poliert. Diese Plättchen waren etwa 1 cm lang, 0.5 cm breit und 0.2 cm dick. Nach dem Ätzen der polierten Fläche mit 3%iger Salpetersäure während 3 Minuten traten im unveränderten Kamazit die NEUMANNschen Linien mehrerer Systeme in deutlichster Ausbildung hervor. Die meisten Kamazitplättchen enthielten zahlreiche Rhabditnadelchen.

Die Erhitzung bei 870° C wurde in der Weise ausgeführt, daß man das Kamazitplättchen in ein auf ungefähr 870° im Sandbad erhitztes Porzellanrohr für eine bestimmte Zeit einführte; die Temperatur des Bades wurde allerdings vom Kamazitplättchen nicht sofort angenommen, wodurch besonders bei den kurze Zeit exponierten Plättchen große Unsicherheiten betreffs der wahren Expositionsdauer auftreten. Für orientierende Versuche war aber diese Art der Exposition genügend. Die Erhitzung auf 800°, welche nur kurze Zeit währte, wurde im geschmolzenen KCl vorgenommen, wodurch die Expositionsdauer bestimmter wurde. Ein Bad aus 75% Na_2SO_4 und 25% NaCl hat den Vorzug, daß es über ein größeres Temperaturintervall brauchbar ist, doch greift dieses Bad den Kamazit so stark an, daß er sich nach der Erhitzung in diesem Bade sehr schlecht ätzt.

1. Temperatur ca. 876° C. 5 Sekunden erhitzt. Eine merkliche Veränderung des Kamazits ist nicht zu konstatieren, die NEUMANNschen Linien sind sehr deutlich entwickelt. Spuren von durch Erhitzung entstandener Körnung des Kamazits sind nicht nachzuweisen.

2. Temperatur ca. 886° C. 15 Sekunden erhitzt. Der größte Teil der NEUMANNschen Linien ist noch erhalten, wenn auch dieselben nicht mehr so breit wie im nicht erhitzten Kamazit sind. Ein Teil der Linien erreicht aber die Ränder des Plättchens nicht mehr. In der Nähe des Randes finden sich Inseln, in denen die Körnung des Kamazits beginnt; in diesem Teil sind die Linien fast verschwunden.

3. Temperatur ca. 878° C. 1 Minute erhitzt. Die Körnung des Kamazits ist bemerkbar, die Linien sind noch schmaler geworden und kaum eine Linie ist in ihrem ganzen Verlauf zu verfolgen. Häufig sind Stücke der Linien durch vereinzelte Ätznäpfchen angedeutet. Die Rhabdite sind noch als solche erhalten.

4. Temperatur ca. 869° C. 10 Minuten erhitzt. An wenigen Stellen sind noch die Reste der Linien zu erkennen. Die Körnung hat sich stark entwickelt, ein Teil der Rhabditnadeln hat sich

zwischen die Körner geschoben und bildet an vielen Stellen ihre Umgrenzung.

5. Temperatur ca. 866° C. 30 Minuten erhitzt. Die Linien sind an wenigen Stellen noch in Resten vorhanden wie beim Versuch 4. Die Rhabditnadeln sind als solche verschwunden und umgeben nun jedes Korn des veränderten Kamazits, was bei 70facher Vergrößerung deutlich, noch schöner aber bei 300facher Vergrößerung zu erkennen ist.

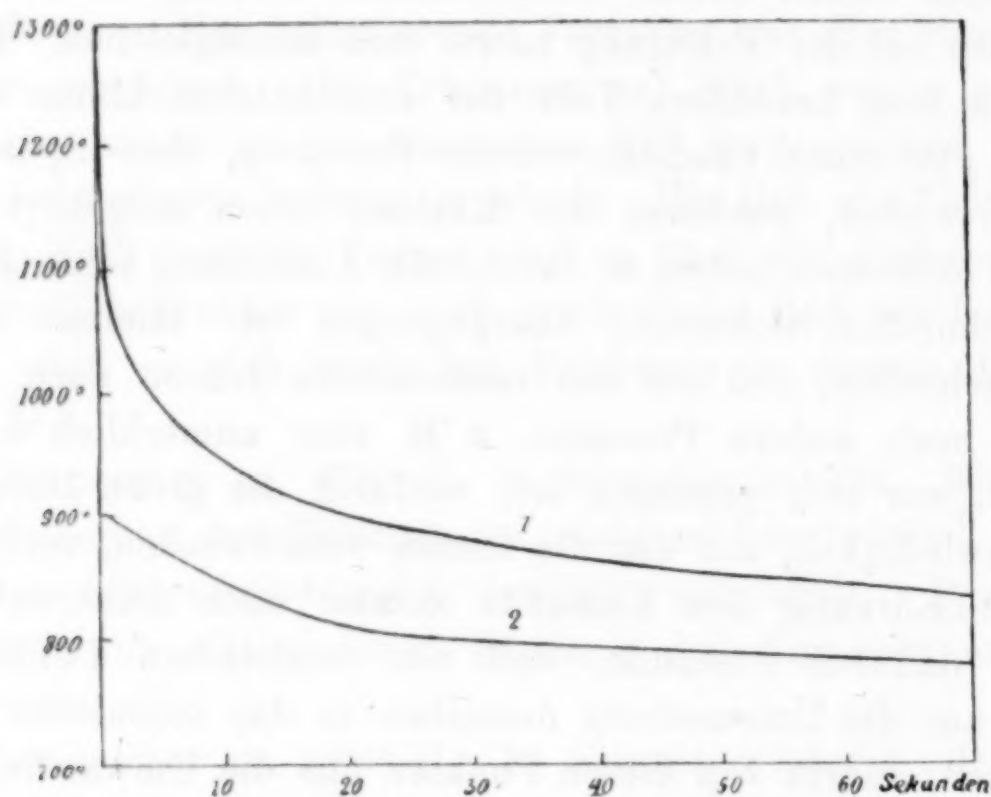
Die erste Veränderung, welche im Kamazit wahrzunehmen ist, besteht darin, daß die NEUMANNschen Linien durch das Ätzmittel nicht mehr in ihrer ursprünglichen Breite und Tiefe hervorgerufen werden. Die diesen Linien entsprechende Störung im Raumgitter scheint also bei der Erhitzung zuerst sich auszugleichen. Ein Teil der Linien und besonders Teile der resistenteren Linien erwiesen sich aber von einer beachtenswerten Resistenz, ihre Spuren sind noch nachweisbar, nachdem der Kamazit schon aufgehört hat als solcher zu existieren, indem er durch volle Ausbildung seiner Körnung in das technische Nickeleisen übergegangen ist. Hieraus hat man wohl zu schließen, daß auf den resistenteren Linien nach Bildung derselben noch andere Prozesse, z. B. eine unmerklich schwache Oxydation, vor sich gegangen ist, wodurch die große Differenz in der Geschwindigkeit, mit der die Linien verschwinden, verständlich wird. Die Körnung des Kamazits kommt nach früheren¹ Beobachtungen dadurch zustande, daß von zahlreichen Punkten des Kamazits aus die Umwandlung desselben in das technische Nickeleisen eintritt; indem von diesen Punkten aus die Umwandlung fortschreitet, bilden sich die kleinen Polyeder des technischen Nickeleisens, welche schließlich so regelmäßig von der Masse der ursprünglich vorhandenen Rhabditnadelchen umhüllt werden. Daß während dieser Umwandlung, der Körnung des Kamazits, die den NEUMANNschen Linien entsprechenden Gleitflächen verschwinden, war zu erwarten; es scheint aber, daß diese Zwillingslamellen größtenteils schwinden, bevor der Übergang in das technische Nickeleisen sich bemerkbar macht. Für beide Prozesse ist eine gewisse Beweglichkeit der das Raumgitter besetzenden Moleküle notwendig; während die durch Gleitung hervorgerufene Störung sich ausgleicht, beginnt eine neue Störung im Kamazit, nämlich die Umwandlung desselben

¹ F. BERWERTH, Diese Sitzungsberichte, Bd. 114, Abt. I, S. 343 (1905) und W. FRAENKEL und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 416.

in technisches Nischeisen. Beide Vorgänge verlaufen offenbar unabhängig voneinander; jedenfalls ist die Gleitfläche nicht der Ort einer besonders früh auftretenden Körnung.

Um über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Verschwindens der NEUMANNschen Linien und die des Auftretens der Körnung eine Orientierung zu gewinnen, wurden folgende beide Versuche angestellt:

6. Temperatur ca. 800°C . 1 Minute lang durch Eintauchen in ein KCl-Bad erhitzt. Die Körnung des Kamazits ist eingetreten, ein Teil der Linien ist noch vorhanden, die Rhabdite sind als solche vorhanden.



Nun vergleiche man die beiden Kamazite nach den Erhitzungen 3 und 6. Die erste Erhitzung hatte 1 Minute lang im Luftbade, die zweite 1 Minute lang im KCl-Bade gedauert; bei der ersten hatte wegen der schlechteren Wärmeabgabe durch die Luft die Badtemperatur von 878° jedenfalls etwas kürzere Zeit gewirkt als beim zweiten Versuch die tiefere Badtemperatur von 800° . Wenn also der Kamazit nach der Erhitzung 3 stärker verändert ist, so ist damit der Einfluß der Temperatur erwiesen. In der Tat ist beim Vergleich deutlich zu ersehen, daß nach der Erhitzung 3 die Linien bedeutend stärker verändert, undeutlicher geworden sind als nach der Erhitzung 6. Die Körnung ist nach der Erhitzung 3 deutlicher entwickelt als nach der Erhitzung 6.

Der erhebliche Einfluß der Temperatur ist auch aus folgendem Versuche zu entnehmen.

7. Temperatur ca. 727°C . 4 Stunden lang im Luftbad erhitzt.

Nach dieser Erhitzung war trotz der langen Erhitzungsdauer die Veränderung an den Linien viel geringer als nach der Erhitzung 6 oder erst recht nach der Erhitzung 3. Die Körnung war im Entstehen begriffen, die Linien weniger als im ursprünglichen Präparat und schmaler, aber noch viel deutlicher als nach der Erhitzung 6.

8. Temperatur ca. 592°C . 30 Minuten lang erhitzt. Veränderung geringfügig. An einer Stelle ist die Ätzung feiner und die NEUMANNschen Linien werden hier undeutlicher.

Die Veränderungen, welche im Kamazit vor sich gehen, hängen von der Zeit und Temperatur ab. Die Temperaturen und Zeiten, bei denen die Veränderung vollständig wird, liegen auf einer Kurve, welche ungefähr den Verlauf der Kurve 1 (Figur) hat. In analoger Weise können für gleiche Veränderungen des Kamazits Kurven konstruiert werden, die Zeiten und Temperaturen angeben, bei denen die Veränderung des Kamazits um die Hälfte usw. vorgeschritten ist. Die Kurve, bei welcher die NEUMANNschen Linien zur Hälfte verschwunden sind und die Körnung im Kamazit sich zu entwickeln beginnt, würde angenähert durch die Kurve 2 dargestellt werden. Die Versuchsergebnisse, auf Grund deren die beiden Kurven 1 und 2 (Figur) entworfen wurden, sind folgende:

Temperatur:	Zeit:	
700 ^o	240 Sekunden	} Veränderung unvollständig
820	20 „	
900	1 Sekunde	
1100	2 Sekunden	} Veränderung vollständig
1200	1 Sekunde	

Wir können annehmen, daß bei 1050° die Veränderung des Kamazits schon in 1 Sekunde vollständig wird und daß mit steigenden Temperaturen diese Zeit außerordentlich schnell abnimmt.

Die natürliche Brandzone und das Verhalten der Neumannschen Linien in derselben.

Im Bereich der Brandzone, die ja bekanntlich ihre Entstehung der oberflächlichen Erhitzung des Meteoriten im irdischen Luftkreise verdankt, hat nur der Kamazit eine Veränderung oder gänzliche

Umwandlung erfahren, die in einer von außen nach innen fortschreitenden Körnung besteht. In der Brandzone vorhandener Taenit, Schreibersit und auch vielfach Troilit sind in ihrem Bestand, wenigstens die beiden ersteren nicht nachweislich, während der atmosphärischen Erhitzung unverändert geblieben. Dagegen verschwinden bei vorgeschrittener Verwandlung des Kamazits die ihm eigenen sogenannten NEUMANNschen Linien, wie dies einer von uns durch künstliche Erhitzung eines Tolucaeisens nachweisen konnte.¹ Dem Studium der NEUMANNschen Linien haben NEUMANN, G. ROSE, TSCHERMAK, SADEBECK, LINCK und MÜGGE eingehende Arbeit gewidmet. Die Beobachtungen der drei letztgenannten Forscher betreffen allerdings das Auftreten der NEUMANNschen Linien auf Spaltflächen von künstlichem Eisen. Am meteorischen Eisen ist die Gelegenheit zur Beobachtung der NEUMANNschen Linien im natürlichen Zustand auf Spaltflächen äußerst selten gegeben, wie dies z. B. auf Spaltstücken von Mount Joy, in vorzüglicher Weise möglich ist. Von LINCK und MÜGGE ist wohl endgültig festgestellt worden, daß den NEUMANNschen Linien eine durch Gleitung entstandene Zwillingslamellierung nach sechs Flächenpaaren des Ikositetraeders (112) zugrunde liegt.

Zur Untersuchung des Meteoreisens dienen fast ausnahmslos polierte Schnittflächen. Auf diesen werden die NEUMANNschen Linien durch Ätzung hervorgerufen. Was wir als NEUMANNsche Linien beobachten, ist eine von dicht aneinandergereihten Ätznäpfchen zusammengesetzte schmale Ätzrinne, entstanden auf dem Querschnitt einer auf der Schnittfläche austretenden Zwillingslamelle. Durch schmale, zum Teile niedergeätzte, zwischen den anstoßenden Näpfchen in mikroskopischer Form stehen gebliebene Querriegel erscheint die Ätzrinne gekammert, die also nur bei makroskopischer Draufsicht als ein stetiger Ätzstreifen erscheint. Je nach der Neigung der Zwillingsblätter zur Schnittfläche ändern die Ätzlinien ihre Breite. Auch die Stärke der Säure und die Dauer der Ätzung vermögen die Breite und Tiefe der Linien zu verändern. Starke Ätzung führt dann zur Form eines wurmförmig gegliederten Kanals. Scharfe Ätzungen sind jedoch zu vermeiden, da sie viele Feinheiten des Ätzbildes zerstören. Am kräftigsten kommen die NEUMANNschen Ätzlinien in großen Kamazitindividuen (Hexaedriten) heraus, während

¹ F. BERWERTH, Künstlicher Metabolit. Diese Sitzungsberichte, Bd. 114, Abt. I, S. 343.

sie in den Balkenkamaziten der Oktaedrite meist eine zartere Entwicklung aufweisen. Aus diesem Grunde, auch weil sie in größerer Längsentwicklung eine bessere Übersicht gewähren, empfiehlt es sich, das Verhalten der Ätzlinien in der Brandzone um so eher in massigen Kamaziten zu beobachten. Außerdem haben ihre Brandzonen auch eine ungestörtere Ausbildung erfahren als jene in den Balkenkamaziten der Oktaedrite.

Ein typisches Muster zur Beobachtung der Umwandlung des Kamazits in der Brandzone, mit der, wie schon oben bemerkt wurde, auch die Zerstörung der NEUMANNschen Linien verbunden ist, liefert uns das Meteoreisen von Avče.

In der Ausbildung der Brandzone ist von außen nach innen eine Abstufung zu erkennen, die rundum im ganzen Bande gleich bleibt und nur mit dem Wechsel der Zonendicke sich parallel verschiebt. Am Außenrand läßt sich in ganz deutlicher Ausprägung ein dünner Streifen verfolgen, in dem eine solide Körnung des Kamazits Platz gegriffen hat. An Ausbuchtungen, besonders der Brustseite, verdickt sich die Schicht, während sie an der tiefsten Einbuchtung der Rückenseite kaum noch erkennbar ist.

Aus dieser gekörnten Randschicht sind die NEUMANNschen Linien vollständig verschwunden. Die Rhabdite haben bei der Umlagerung ihre frühere Lage nicht verändert. Nach innen entwickelt sich dann aus der gekörnten Zone durch Übergänge jener Zwischenzustand zwischen dem gekörnten und weniger stark veränderten Kamazit, dessen Ätzbild man als fetziges Aussehen bezeichnet hat. In diesem Zustand hat die Umwandlung des Kamazits kräftig eingesetzt, ist aber bei der betreffenden Temperatur nicht bis zur fertigen Körnung gediehen. Die von der Hitze angeregte Umwandlung schreitet nagend in den davon ergriffenen Kamazitpartien fort, zerfetzt sie an den Rändern, erzeugt bizarre Formen, ähnlich einem im Winde zerflatternden Wölkchen. Der Neukamazit ist sehr fein kristallin. Nach außen hin gewinnt diese mittlere Partie der Zone das Aussehen beginnender körniger Konsolidation, während sie gegen den Innenrand in eine gequollen aussehende Masse übergeht, ohne bestimmten Ausdruck, ein nebelhaftes Bild, aus dem wenige erhaltene Teile des Untergrundes hervortreten. Vornehmlich machen sich Teilstücke der NEUMANNschen Linien geltend, die sich samt den angrenzenden Kamazitpartien erhalten haben. Die Linien sind selten in ihrer ganzen Kontinuität vorhanden, nur die Anreihung einzelner Ätznäpfchen im Verfolge einer im frischen Kamazit erhaltenen Linie

macht sie als gut oder nur in Resten erhaltene NEUMANNsche Linien kenntlich. Nach dem Innenrand hin verfeinert sich die Neustruktur, größere Reflexfelder verschwinden, dagegen erkennt man noch meistens genügend deutlich Spuren der alten Fensterstruktur, wie sie von den Linien im frischen Kamazit vorgezeichnet ist. Das Umwandlungsprodukt besteht hier aus staubig feinen, in der Hauptsache auch hier aus unregelmäßigen Körnchen. Der Innenrand der Brandzone scheint makroskopisch geradlinig gegen den frischen Kamazit abzuschließen. In Wirklichkeit schreitet aber die Umwandlung auf einer unebenen Fläche vor, die ihrerseits wieder gegen den frischen Kamazit nicht schneidig scharf abgrenzt, sondern sich in schwarmartigen Körnerhäufchen in den frischen Kamazit vorschiebt und beide an der Übergangsstelle eine schmale Mischzone erzeugen. An der Grenze der Brandzone setzen die NEUMANNschen Linien fast durchwegs scharf ab.

Am Rande sind die Linien förmlich abgefressen und das von der Veränderung erfaßte Stück versinkt in schleierigen Körnerhaufen. Die Linien sind jetzt noch deutlich vorhanden und weniger zerstückelt als in der mittleren Zone. Das Ende der stehengebliebenen Linien ist nach außen gerundet, seltener spießig und auch gerade abgeschnitten. In einem normalen Durchschnitt der Brandzone kommt also die schnelle Abnahme der Temperatur von außen nach innen in der Verschiedenartigkeit der Körnung zum Ausdruck. An dem zuhöchst erhitzten Außenrand verwandelt sich der Kamazit in eine gut großgekörnte Schicht, innerhalb der die NEUMANNschen Linien vollständig restlos verschwunden sind. Gegen die Mitte vermindert sich die solide Körnung und geht in die fetzige Körnung über, mit Erhaltung vieler bruchstückartiger Reste der NEUMANNschen Linien, um am Innenrand mit einer feinstkörnigen Zone abzuschließen, in der die NEUMANNschen Linien noch keine weitgehende Zerstörung erfahren haben. An tiefen, schwach erhitzten, grubigen Stellen sind nur die beiden inneren Zonen vorhanden und die alterierten NEUMANNschen Linien treten dann ganz nahe an die Oberfläche heran. Danach hat die niedrigste Temperatur in der Brandzone unterhalb der grubigen Einsenkungen bestanden, wo die NEUMANNschen Linien unmittelbar unter der Oberfläche noch gut erhalten sind. Diese geringe Veränderung im Zustande der NEUMANNschen Linien an eingesenkten Stellen der Oberfläche ist ein weiterer Beleg dafür, daß die DAUBRÉESche Piezoglyptentheorie auf irrtümlichen Voraussetzungen aufgebaut war.

Als bemerkenswert ist noch hervorzuheben, daß die verschiedenen Liniensysteme bei der Umwandlung des Kamazits sich ungleich verhalten, da ein Liniensystem früher als die anderen in der Neubildung untergeht. Oft sind gerade schmale Liniensysteme noch vorhanden, während Systeme mit breiteren Linien ganz verschwunden sind. Beobachtungen in dieser Richtung haben ergeben, daß dies verschiedene Verhalten der einzelnen Systeme mit ihrer Lage zur Oberfläche zusammenhängt. Die senkrecht zur Oberfläche gestellten Systeme verfallen der Veränderung rascher als die zu ihr geneigt oder parallel verlaufenden Liniensysteme.

Die Brandzonen in Balkenkamaziten von Fundoktaedriten lassen von den oben in massigen Kamaziten geschilderten Verhältnissen keine wesentliche Abweichung erkennen. Die präparierten Platten älterer Zeit sind aber für die hier besprochenen Beobachtungen leider wenig geeignet. Überreste von NEUMANNschen Linien wurden jedoch am Innenrand der Brandzone in den Eisen von Arlington, Crow Creek, Silver Crown, Thunda und Poopo aufgefunden.

Sehr bemerkbar macht sich in den Balkenkamaziten eine Erscheinung, die in den massigen Kamaziten nicht vorkommt. In fast allen Balkenkamaziten der Oktaedrite besteht nämlich der Kamazit nicht aus einem einzigen Individuum, sondern aus einem Aggregat gleichorientierter Teile. Gegenüber der Ätzung verhalten sich die netzartig verbundenen Absonderungsflächen zwischen den Teilen ganz gleich den NEUMANNschen Linien und man wird versucht, die Zerklüftung der Balken ebenfalls auf mechanische Überanstrengung zurückzuführen. In diesem Falle mußte man also erwarten, daß die Ätzlinien auf den Kluftgrenzen der Kamazitkörner ebenso wie die NEUMANNschen Linien mindestens in der körnig umgewandelten Außenrandschicht des Brandzonenbandes fehlen. Dies ist aber niemals der Fall. Im ganzen Querschnitt der Brandzone, selbst in der vollkommen gekörnten Außenschicht, ist das ganze Kluftnetz in Lage und Form unversehrt erhalten, wie es vor der Umwandlung des Kamazits vorhanden war, so daß die Neubildung gleich einer Pseudomorphose ohne alle Einbuße an Schärfe in das alte Gefüge erfolgt ist.

Da das alte Kluftnetz ohne alle Ausnahme der Auflösung durch die Erhitzung widerstanden hat und das Gerüst für die Umgestaltung abgibt, so müssen die Absonderungsflächen zwischen den Teilen des Kamazits eine Entstehung ganz anderer Art haben als die NEUMANNschen Linien. Jedenfalls wird man mechanische Überanspruchung

nicht als Ursache des Kluftnetzes im unveränderten Kamazit in Anspruch nehmen können. Diese Widerstandsfähigkeit der Kluftflächen beim Umwandlungsprozeß in der Brandzone bestätigt das Vorhandensein einer dünnen Schicht von Zwischenmasse auf den Kluftflächen, welche im Kluftnetz des Quesaeisens am deutlichsten beobachtet wurde und auf deren allgemeines Vorkommen im Balkenkamazit früher¹ von einem von uns hingewiesen wurde. Aus Erfahrungen an Pallasiten, wo Troilitäute die Grenzzone zwischen Olivin und Eisen bilden, könnte man auch hier Troilit als solchen oder wenigstens als Hauptbestandteil der Zwischenmasse ansprechen. Es wäre auch möglich, daß diese Zwischenmasse Taenit ist, denn wir wissen auf Grund von Versuchen, daß der Nickelüberschuß aus dem Taenit in den Kamazit erst bei Temperaturen abzudiffundieren beginnt, bei denen der Kamazit schon in sehr kurzer Zeit sich stark verändert hat.

Breite der natürlichen Brandzonen.

Die bisher bekannt gemachten Messungen über die Breite der Brandzonen (siehe COHEN, Meteoritenkunde I, S. 72) können nicht ohne weiteres als Maßstab der Oberflächenerhitzung verwendet werden. Als Unterlage zu den Messungen haben durchwegs Brandzonen an zugeschnittenen Platten gedient, an denen gewöhnlich nur eine kurze Strecke der Brandzone vorhanden war und somit die Wahl der gemessenen Stelle dem Zufall überlassen war. Beobachtungen am Eisen von Quesa haben einem von uns ergeben, daß die Breite der Brandzone vom Oberflächenrelief des Eisens abhängig ist, indem sie sich an erhabenen Stellen der Oberfläche verdickt und an vertieften Stellen verdünnt und auf der Brustseite wieder stärker ist als auf der Rückenfläche. Für die richtige Ausmessung der Dicke der Brandzone ist daher eine Schnittfläche anzulegen, die rundum von der natürlichen Oberfläche begrenzt ist. Auf allen solchen durch den ganzen Meteoriten gelegten Schnittflächen beobachtet man an sämtlichen höckerigen oder buckeligen Stellen je nach der Stärke der Ausbuchtung eine größere oder mindere, aber stets eine Verdickung der Brandzone und an vertieften oder eingebuchteten Stellen schrumpft sie je nach der Tiefe der Grube bis unterhalb 1 mm zusammen. Je höher ein Buckel sich über die mittlere Erhöhung der Oberfläche erhebt, desto stärker wird er erhitzt und am Grunde

¹ F. BERWERTH, Das Meteoreisen von Quesa (Ann. d. naturh. Hofmus., Bd. XXII (1909), 333–334).

einer Grube erfährt die Oberfläche eine um so geringere Erhitzung, je tiefer die Grube unter dem Niveau der mittleren Tiefenlinie liegt. Zwischen der größten und kleinsten Breite der Brandzone wird man dann je nach der Unebenheit der Oberfläche viele oder nur wenige Verdickungen oder Verdünnungen mittlerer Größe finden und die Brandzone als ein Band beobachten, das gegen die Ausbuchtung anschwillt und sich gegen die Einbuchtungen hin verdünnt. Dieser Wechsel in der Brandzonendicke läßt sich an folgenden Meteoreisen zahlenmäßig feststellen. An Quesaeisen wurde die Brandzone mit 9 und 6 mm auf der Brustseite und 6 und 4 mm auf der Rückenfläche gemessen. Das Gewicht des Eisens betrug 10 kg. Viel genauer läßt sich der Wechsel in der Dicke der Brandzone an dem neuester Zeit bekannt gewordenen Kamazit (Hexaedrit) von Avče verfolgen. Das Brandzonenband hat folgende Breiten in Millimetern: 4.8, 3.2, 3.0, 2.8, 2.5, 2.2, 2.0, 1.8, 1.0. Die größte Breite entspricht der stärksten Aus- und die kleinste der tiefsten Einbuchtung. Die zwischenliegenden Zahlen entsprechen flachen Aus- und Einbuchtungen der Oberfläche. Die größte Breite liegt gleichzeitig auf der Brustseite. Das Gewicht des Eisens ist 1230 g.

Die gleichen Breitenverhältnisse zeigt die Brandzone auf einer Platte des Kamazits (Hexaedrit) von Braunau längs einer natürlichen Kante: 2.2, 2.0, 1.8 und 1.3 mm. Auch hier entsprechen die größeren Zahlen ausgebauchten und die niederen eingesenkten Oberflächenstellen. Das Gewicht des Braunaueisens beträgt 24 kg. Sehr stark macht sich der Unterschied in der Dicke der Brandzone auf einer Platte von Rowton geltend. An stark ausgewölbtem Rande hat die Brandzone eine Dicke von 6 mm und in einer tiefen Bucht schnürt sie sich auf 1.2 mm zusammen. Rowton wog 3.5 kg.

Von Mazapil ist der ganze natürliche Umfang einer Schnittfläche vorhanden. Die Dicke der Brandzone wurde gemessen mit: 9, 6, 5, 4, 3, 2.5, 2.2, 2.0, 1.8 mm. Das Gewicht von Mazapil betrug 4 kg.

An den übrigen im Falle beobachteten Eisen liegen die Bedingungen für die Messung der Breiten sehr ungünstig und können in diese Reihe nicht einbezogen werden. Auch an vielen sogenannten Fundeisen sind recht beträchtlich dicke Brandzonen erhalten. Dieselbe wurde an folgenden Stücken gemessen. An Platten von Poopo, Lonaconing und Bingera war der ganze Umfang der Brandzone vorhanden und an allen übrigen Platten waren nur Teilstrecken der-

selben erhalten. Die dicksten und dünnsten Stellen der Zone schwankten zwischen folgenden Zahlen in Millimetern: Arlington 6 und 0, Barrancablanca 2.5 und 0, Bingera 3 und 1.5, Crow Creek 8 und 2, Jewell Hill 6 und 1, Lonaconing 7 und 4, Merceditas 4 und 0, Nebraska 3 und 0, Nejed 2.2 bis 0.5, Poopo 8 und 1.5, Roebourne 6 und 2.5, Seneca 2 und 1, Silver Crown 5 und 1.5, Surprise Springs 7 und 2, Thunda 2.2 und 0. Diese Breitenmaße müssen als zufällige Größen angesehen werden, da uns die Dicke der Abwitterungsschichte gänzlich unbekannt ist. Das ist mit ein Grund, warum man der Aufstellung des Satzes von COHEN und BREZINA, daß die Brandzonenbreite dem Gewicht des Meteoriten umgekehrt proportional sei, nicht zustimmen kann.

Zur Beobachtung der Dicke und überhaupt der Beschaffenheit der Brandzonen eignen sich am besten die Kamazite (Hexaedrite). An Oktaedriten vermögen die Taenitblätter und der Plessit die Fortpflanzung der Wärme zu beeinflussen.

Unterhalb eines an der Oberfläche und gleichzeitig am Grund einer Grube gelegenen Schreibersitkristalls waren nicht einmal Spuren einer Hitzewirkung sichtbar, ebenso unterhalb eines oberflächlich gelagerten Troilits.

Wählt man von den Messungen der Breite der Brandzone nur diejenigen, welche sich auf Meteorite beziehen, deren Brandzone noch vollständig erhalten ist, so erhält man folgende Tabelle:

Eisen von	Breite d. Brandzone in mm	Gewicht in kg	Mittlere Breite	Gewicht Mittlere Breite
Quesa . . .	9—6	10	7.5	0.75
Avče . . .	4.8—1.0	1.2	2.9	2.4
Mazapil . . .	9—1.8	4	5.4	1.4
Braunau . .	2.2—1.3	24	1.7	0.07
Rowton . . .	6—1.2	3.5	3.6	1.0

Wäre die Behauptung von COHEN und BREZINA¹ richtig, daß die Breite der Brandzone umgekehrt proportional dem Gewicht des Meteoriten sein soll, so müßte der Quotient: Gewicht dividiert durch mittlere Breite, konstant sein. Der von BREZINA vermutete Zusammenhang zwischen der Breite der Brandzone und dem Gewicht wird also durch die Erfahrung nicht bestätigt. Aber auch theoretisch ist dieser Zusammenhang nicht zu erwarten. Aus der

¹ E. COHEN, Meteoritenkunde I, (1894), 72.

Theorie der Wärmeleitung ergibt sich für das Eindringen der Wärme in einen kalten Körper, dessen Oberfläche auf konstanter Temperatur gehalten wird, daß die Zeiten α , bei denen dieselben Temperaturen in Punkten verschiedener Abstände b von der Oberfläche des Körpers erreicht werden, sich wie die Quadrate dieser Abstände verhalten, daß also die Beziehung: $\alpha_1 : \alpha_2 = b_1^2 : b_2^2$ gilt.

Wenden wir diesen Satz auf die Brandzone an und nehmen wir für die Brandrinde bei verschiedenen Meteoriten dieselbe konstante Temperatur, den Schmelzpunkt des Nickeleisens, an, welche von dem Nickelgehalt des Meteors sehr wenig beeinflußt wird, und auf der Berührungsfläche zwischen Brandzone und dem unveränderten Meteoreisen ebenfalls eine fast konstante Temperatur, dann müssen bei verschiedenen Meteoren die Dicken der Brandzonen b sich wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten α verhalten, während deren die konstante hohe Temperatur an der Oberfläche herrschte. Diese Zeiten werden nur wenig kürzer sein, als die Zeiten, während deren das Meteor am Himmel erglänzt. Je breiter also die Brandzone ist, um so länger hat das Meteor geleuchtet, um so schiefer ist ceteris paribus seine Bahn zum Horizont gewesen.

Versuche, die Brandzone künstlich zu erzeugen.

Sucht man die Brandzone in der Weise zu erzeugen, daß man Stücke von Kamazit von 8.0 und 10.5 g Gewicht 1—3 Sekunden lang in ein Chlorcalciumbad von 1200° C taucht, so hat die Veränderung des Kamazits, welche man auf einer Schnittfläche durch das Stück beobachtet, schon das ganze Stück ergriffen; der Kamazit ist dann sehr deutlich gekörnt und die NEUMANNschen Linien sind vollständig verschwunden.¹ Dieses Verfahren zur Erzeugung einer Brandzone führt nicht mit Sicherheit zum Ziel, weil die Zeit, während welcher der Kamazit zu erhitzen ist, so gering ist, daß man die richtige Zeit zur Erzeugung einer Brandzone nicht leicht trifft. Außerdem beobachtet man in der Regel bei den Kamazitstücken (von Mount Joy), daß an der Begrenzung der Schlifffläche die Ätzung viel schwächer als in der Mitte ist, so daß sogar die NEUMANNschen Linien häufig nicht bis an den Rand der Schlifffläche herantraten oder in dieser Randzone undeutlicher wurden. Durch

¹ Bei diesen Versuchen wurde mehrmals beobachtet, daß sich beim Eintauchen des Kamazits in das geschmolzene Chlorcalcium Gasblasen entwickelten, welche über dem Chlorcalcium mit leuchtender Flamme braunten.

das Schleifen selbst wird also der Rand der Schlifffläche in einer Weise verändert, welche, wenn man die Erhitzungsversuche in der oben erwähnten Weise vornahm, leicht zu Verwechslungen führen könnte.

Daher wurden die Versuche in der Weise abgeändert, daß sie in jedem Falle zu einem Resultat führen mußten. Zu den Versuchen wurde ein Kamazit von Mount Joy, welcher in besonders schöner Weise die NEUMANNschen Linien in drei verschiedenen Richtungen erkennen ließ, in Stäbchen geschnitten. Ein solches Stäbchen wurde dann teilweise mit feuchtem Asbestpapier umwickelt, mit einem Draht verbunden und sein freies Ende im Knallgasgebläse bis zum Schmelzen des Kamazits erhitzt. Nachdem die so behandelten Stücke poliert und 3 Minuten lang in 3%iger HNO_3 geätzt waren, konnte man schon makroskopisch drei verschiedene Schichten deutlich voneinander auf ihnen unterscheiden:

1. Die geschmolzene graue Schicht von feinkörnigem Gefüge, aus der der Rhabdit als ursprünglicher verschwunden war und welche aus kleinen Polyedern, ganz ähnlich wie das technische Nickeleisen, besteht. Im Meteoreisen von Avče besteht die Brandrinde aus einem Konglomerat von Körnern der Oxyde und vereinzelt in dieser Grundmasse eingesprengten Partikeln des Eisens (s. auch Fig. 4, Taf. V), die an der Grenze zwischen der Brandzone und der Brandrinde häufig die Form von dünnen Lamellen annehmen.

Auch die künstliche Brandrinde besteht aus einer gekörnten Grundmasse der Oxyde mit zahlreichen Eisenpartikeln. Die mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse am Kamazit von Mount Joy hergestellte Brandrinde enthielt erheblich mehr Eisenpartikeln als die natürliche Brandrinde des Eisens von Avče. Die natürliche Brandrinde war aber auch dicker als die künstlich hergestellte, es hatte der Oxydationsprozeß an der natürlichen Brandrinde also länger gedauert als an der künstlichen, worauf wohl der Umstand, daß die natürliche Brandrinde ärmer an metallischem Eisen ist als die künstliche, zurückzuführen ist.

2. Eine breitere Schicht, in der die zueinander senkrecht orientierten Rhabditnadeln vollständig erhalten sind, in der aber, besonders nach der Schmelzzone hin, eine ziemliche Grobkörnung aufgetreten ist; diese Körnung wurde in der Richtung von der Schmelzzone immer undeutlicher. Die Lage der Ätznäpfchen auf dieser Fläche ist ganz unregelmäßig, wodurch sich schon mit bloßem

Auge diese Zone von der nächsten, unveränderten deutlich unterscheidet.

3. Auf der unveränderten Fläche sind die NEUMANNschen Linien vollständig intakt erhalten und brechen an der Grenzfläche der unveränderten und der künstlich erzeugten Brandzone auf einer geraden Linie ab, indem sie sich beim Abbrechen zum Teil etwas zuspitzen und der ihnen entsprechende tief geätzte Kanal flacher wird. Es kommt nur sehr selten vor, daß eine besonders tief und breit geätzte NEUMANNsche Linie die Gerade, welche die Enden der übrigen NEUMANNschen Linien verbindet, überschreitet. Eine künstliche Brandzone kann man unter ganz ähnlichen Verhältnissen, wie die natürliche entstanden ist, erzeugen, indem man nämlich einen genügend heißen Gasstrom auf die Oberfläche des Kamazits leitet.

Die Grenze der künstlichen Brandzone und des unveränderten Kamazits ist in den Figg. 1 u. 2, Taf. V, in 68 facher und 24 facher Vergrößerung aufgenommen. Fig. 3 gibt die Grenze der natürlichen Brandzone zum unveränderten Kamazit im Meteoreisen von Avče wieder und Fig. 4 zeigt die Grenze zwischen der Brandrinde und der Brandzone ebenfalls im Eisen von Avče.

Göttingen und Wien, Oktober 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur.

Von

G. RUDOLF.

In dieser Zeitschrift erschien vor kurzem (Bd. 73, S. 270) eine mit obigem Titel versehene Abhandlung von A. STEIN. Es sei mir gestattet diesbezüglich darauf hinzuweisen, daß in meinem Buche über das periodische System bereits eine Reihe von literarischen Nachweisen vorhanden sind, die für dieses Thema von unmittelbarer Bedeutung sind. In diesem Buch befindet sich eine längere Zusammenstellung von Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten, darunter auch die von Herrn STEIN aufgestellte. Diese lautet

$$\alpha \sqrt[3]{v} T_s = \text{konst.}$$

wobei α = lineare Ausdehnungskoeffizient
 v = Atomvolumen
 T_s = absolute Schmelztemperatur.

Diese Beziehung ist jedoch schon längst bekannt. Sie wurde 1879 zuerst von PICTET¹ veröffentlicht und dann 1900 wieder von LEMERAY². In meinem Buch befindet sich auch eine ca. 30 Elemente umfassende Tabelle, an welchen die Beziehung geprüft wurde. Ferner wurde die Beziehung noch von RICHARDS³ und VON ROBERTSON⁴ zu weiteren Berechnungen verwendet, wobei allerdings der letztgenannte den sehr groben Fehler machte, in seiner Berechnung gleichzeitig die Beziehung $\alpha \sqrt[3]{v} T_s = \text{konst.}$ sowie eine von DEERR⁵ aufgestellte — $\alpha T_s = \text{konst.}$ — zu benutzen.

¹ R. PICTET, *Compt. rend.* 88 (1897), 855.

² LEMERAY, *Compt. rend.* 131 (1900), 1291.

³ J. W. RICHARDS, *Chem. News* 75 (1897), 278.

⁴ P. W. ROBERTSON, *Journ. Chem. Soc* 81 (1902), 1233.

⁵ N. DEERR, *Chem. News* 71 (1895), 314; 76 (1898), 234.

London, März 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1912.

Die Gasmineralisatoren im Magma.

I. Mitteilung.

Von

PAUL NIGGLI.

Mit 25 Figuren im Text.

A. Theoretisches.

Das Problem der gasförmigen Mineralisatoren im Magma ist von drei verschiedenen Seiten her in ein aktuelles Stadium getreten.

1. Durch die Untersuchungen von A. BRUN an gasförmigen Exhalationen von Vulkanen ist die Frage nach der quantitativen Rolle des Wasserdampfes im Magma in Fluß gebracht worden.

2. Die Anwendung der physikalisch-chemischen Gesetze für Lösungen ist auf die Bildung von Erstarrungsgesteinen nur dann berechtigt, wenn man sogenanntes „gasdurchtränktes“ Magma nicht wesentlich verschieden von reinen Schmelzflüssen hält.

Andererseits sind durch Betonung des Unterschiedes zwischen Schmelzfluß und Magma oft unberechtigterweise von den Petrographen alle der physikalischen Chemie der Lösungen entlehnte Begriffe und Einsichten abgelehnt worden. Der Unsicherheit, die in bezug auf diese Fragen herrscht, kann nur dadurch abgeholfen werden, daß man sich über den wirklichen Einfluß der gasförmigen Mineralisatoren Klarheit zu verschaffen sucht.

3. Der neue Begriff der Injektion erweist sich immer mehr als äußerst fruchtbar. Das Eindringen magmatischer Substanz in kleinen und kleinsten Äderchen in das Nebengestein verlangt aber ein äußerst leichtbewegliches Medium. Die Vermutung, daß die Gasmineralisatoren auch hier eine große Rolle spielen, liegt daher nahe.

Unter Mineralisatoren im Magma verstehen wir ganz allgemein die Stoffe, deren Einfluß auf die Erstarrungsbedingungen (die Viskosität der flüssigen Phase, die Kristallgröße, das Kristallisationsvermögen, die Struktur der entstehenden Gesteine usw.) im Verhältnis zu der im

fertiggebildeten Gestein vorhandenen Menge anormal groß ist. Die Nichtproportionalität zwischen der Menge der Stoffe im Gestein und dem Einfluß auf die physikalischen Bedingungen der Erstarrung kann verschiedene und oft komplexe Ursachen haben. Ein großer Teil des Mineralisators kann im gasförmigen Zustand entwichen sein oder seine Wirkung war eine katalytische (Eintritt in Zwischenreaktionen usw.).

Am wichtigsten und interessantesten sind die sogenannten gasförmigen Mineralisatoren. Der vornehmste dieser Stoffe, wie HCl , HF , SO_2 , H_2SiF_6 . . . scheint uns für tiefmagmatische Verhältnisse immer noch H_2O zu sein. Die starke Viskositätsverminderung der sauren Magmen, verbunden mit dem Auftreten OH haltiger Mineralien überall da, wo auch aus anderen Gründen auf Einfluß der Gasmineralisatoren geschlossen werden kann, spricht dafür.

Wenn wir vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus das Verhalten eines „gasdurchtränkten Magmas“ beim Abkühlen verfolgen wollen, müssen wir uns über das Wesentliche der Erscheinung vorerst klar werden. Wesentlich ist offenbar der Umstand, daß neben schwerflüchtigen Stoffen leichtflüchtige Bestandteile vorkommen, die im flüssigen Zustande relativ gute Lösungsmittel sind und deren kritische Temperatur weit unterhalb der Schmelztemperatur der ersteren ist.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnis kann man an das experimentelle Studium eines Systemes gehen, das in prinzipieller Hinsicht ein Analogon zum Magma ist. Das System, dessen Untersuchung ich begonnen habe, besteht aus $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2\text{—HgJ}_2$. Der Schmelzpunkt der Salze ist dabei wesentlich höher als die kritische Temperatur der schwefligen Säure. Andererseits ist die Löslichkeit der Salze in der schwefligen Säure auch bei deren kritischer Temperatur noch eine ganz geringe. Ein ähnlich einfacher Komplex mag zum Beispiel ein wasserhaltiges aplitisches Magma sein, bestehend aus $\text{H}_2\text{O—Feldspat—Quarz}$.

Binäre Systeme, bestehend aus leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Komponente, sind bei Temperaturen, die höher als die kritische Temperatur des leichtflüchtigen Bestandteiles liegen, erst in neuerer Zeit insbesondere von M. CENTNERSZWER¹ und A. SMITS² untersucht worden. (Systeme: Silikatwasser von E. BAUR.)

¹ M. CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 427; **54** (1906), 689; **55** (1906), 303; **60** (1907), 441; **61** (1908), 356; **69** (1909), 81; **72** (1910), 72.

² A. SMITS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 366; *Zeitschr. phys. Chem.*

Man gelangt zur Aufstellung von zwei Haupttypen:¹

1. Typus. Die kritischen Erscheinungen treten nur an ungesättigten Lösungen auf. Die kritische Kurve wird von der Löslichkeitskurve nicht geschnitten.

2. Typus. (Äther-Anthrachinontypus; p - q -Typus.) Die Löslichkeitskurve schneidet die Faltenpunktskurve (kritische Kurve). Die kritischen Erscheinungen treten an zwei gesättigten Lösungen auf (p und q). Dieser Fall wird dann eintreten, wenn die Löslich-

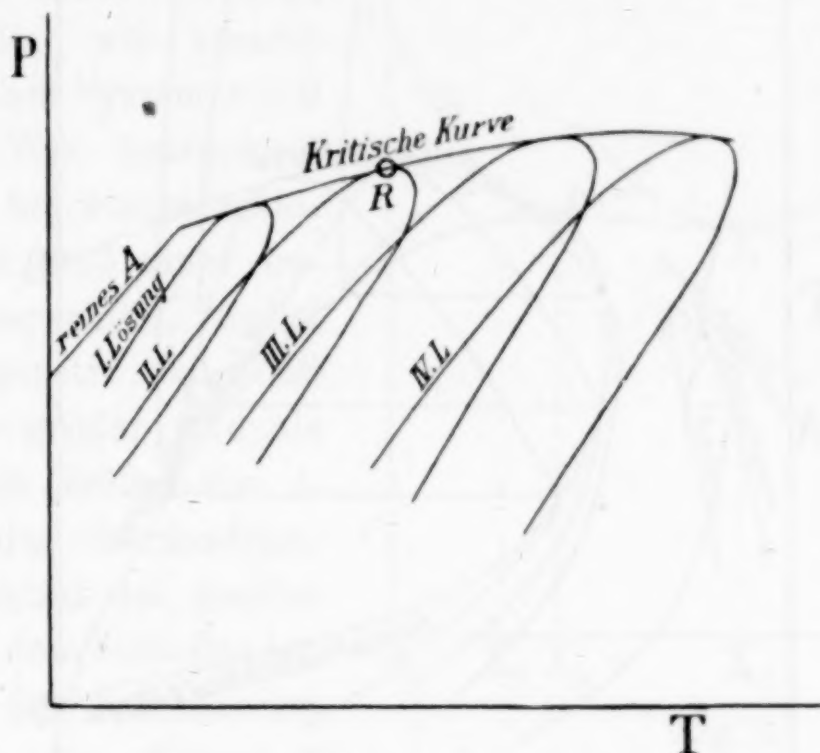
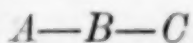


Fig. 1.

keit der festen Stoffe bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels relativ gering ist. Sowohl im experimentellen Beispiele $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2$; $\text{SO}_2\text{—HgJ}_2$, wie auch für die Systeme H_2O -Silikat ist das der gegebene Typus.

Wir betrachten nun zunächst ein System



unter der Voraussetzung, daß zwischen diesen drei Stoffen im Untersuchungsgebiet keine binäre oder ternäre Verbindung auftritt, und daß die kritische Temperatur von A tiefer als die Schmelztemperatur von B oder C oder deren Gemenge ist.

Das System $A\text{—}B$ sei vom p - q -Typus.

Das System $A\text{—}C$ sei ebenfalls vom p - q -Typus.

51 (1905), 193; 52 (1905), 587; 54 (1906), 498; 54 (1906), 512; 67 (1909), 454; 67 (1909), 464; 76 (1911), 445. Siehe auch: E. H. BÜCHNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 665; F. E. C. SCHEFFER, *Zeitschr. phys. Chem.* 76 (1911), 161.

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, *Heterogene Gleichgewichte II* (1904), 368 ff.

Das System $B-C$ ergebe sowohl im flüssigen, wie im festen Zustande volle Mischbarkeit. Die Mischkristallkurve weise ein Minimum auf. Da das Verhalten des ternären Systemes bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wichtig ist, andererseits die Einfachheit des Systemes durch untergeordnete retrograde Erscheinungen kompliziert wird, bedienen wir uns zuerst, um das Essentielle der Erscheinungen zu studieren, eines Kunstgriffes. Wir

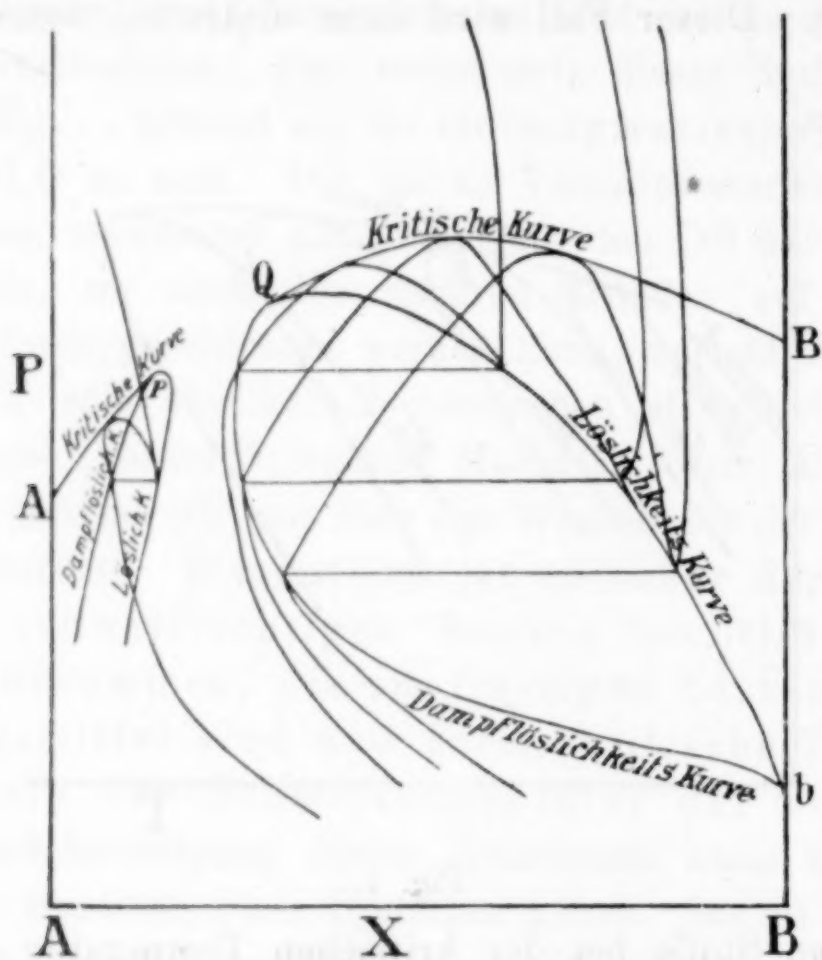


Fig. 2.

schließen den Teil der retrograden Erscheinungen aus, der nicht unbedingt auftreten muß, und betrachten im übrigen das System vorerst nur bei PT -Werten, die jeweils gerade kritische Größen sind. Wir setzen also voraus, daß alle Systeme $A-B$, $A-C$, $A-Bn Cm$ in den Teilen, wo die kritischen Erscheinungen auftreten können, von folgendem Charakter sind (siehe Fig. 1).

Je konzentrierter die Lösungen sind, um so mehr verschiebt sich das Zweiphasenblatt nach rechts. Die kritische Kurve tangiert alle Dampf-flüssigkeitskurven. Für einen PT -Wert auf der kritischen Kurve, z. B. entsprechend Punkt R , zeigt die Lösung, deren Zweiphasenblatt bei R gerade berührt, die kritischen Erscheinungen; Lösungen mit geringerer Konzentration an B (nach links) sind vollständig gasförmig, Lösungen mit großer Konzentration (nach rechts) völlig flüssig.

Gleiche Bedingungen erläutert die beiliegende P X -Projektion eines binären Systemes nach A. SMITS. (Fig. 2.)

Die kritische Kurve tangiert alle Isothermen, es sind somit einzelne Erscheinungen, wie sie im System Äther—Anthrachinon experimentell verwirklicht wurden,¹ ausgeschlossen.

Da wir die nachfolgenden Ableitungen mit Hilfe der ζ -Funktion ausführen, unseres Wissens für die einschlägigen Erscheinungen in binären Systemen diese Methode noch nicht versucht wurde, wollen wir vorerst einige Fälle am System A — B erläutern. Wir betrachten das System bei einem beliebigen Druck und einer beliebigen Temperatur, wobei nur vorausgesetzt ist, daß beide Werte größer sind als die kritischen Größen von A .

a' sei das thermodynamische Potential des gasförmigen A bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur. Da P und T

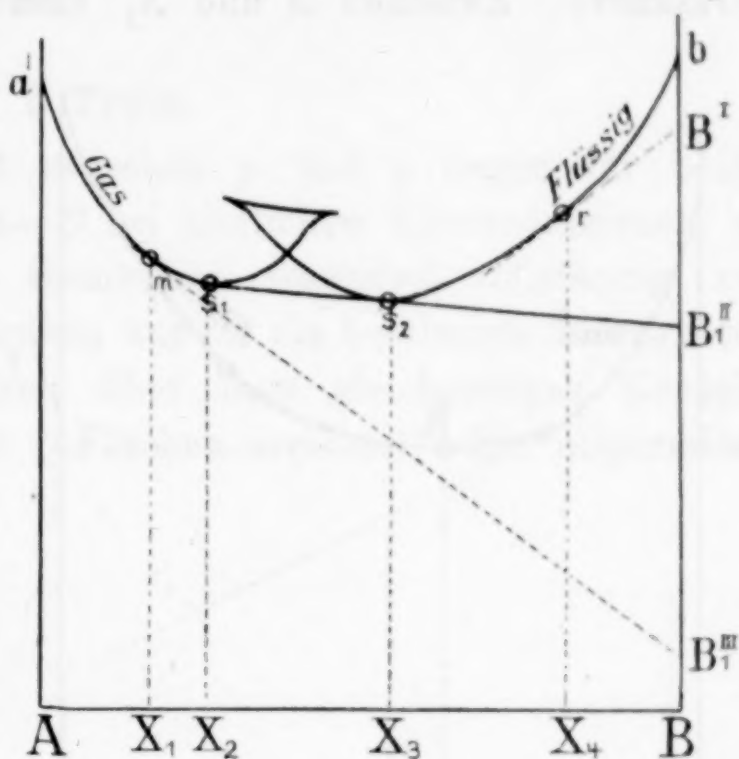


Fig. 3.

größer sind als die kritischen Daten, ist es das einzig stabile Potential von A .

$b = \zeta$ für $B_{\text{flüssig}}$; B_1' resp. B_1'' resp. $B_1''' = \zeta$ für B_{fest} . Von der A -Seite her breitet sich die ζ -Kurve für die gasförmige Phase, von der B -Seite ζ -Kurve für Flüssigkeiten aus. Beide Kurven werden sich derart schneiden, daß ein labiles Gebiet entsteht, innerhalb welchem die durch die Berührungspunkte der Doppeltangente markierten zwei Phasen: Dampf und Flüssigkeit einzig stabil sind. Ist T zwischen der kritischen Temperatur von A und der Schmelztemperatur von B , so ist nicht $B_{\text{flüssig}}$, sondern B_{fest} stabil. Je nach der relativen Lage von B_{fest} zu der Gasflüssigkeitskurve lassen sich verschiedene Fälle unterscheiden.

I. B_1' ! Der Berührungspunkt r der Tangente von B_1' an die Flüssigkeitskurve ergibt die Konzentration der gesättigten Lösung. Zwischen den Konzentrationen $A = 100\%$ und X_2 ist bei der be-

¹ A. SMITS, *Zeitschr. phys. Chem.* 52 (1905), 587 ff.

treffenden Temperatur und dem betreffenden Druck nur gasförmige Phase möglich. Zwischen X_2 und X_3 zerfällt das System in die Dampfphase S_1 resp. X_2 und die Flüssigkeitsphase S_2 resp. X_3 . Zwischen X_3 und X_4 sind wir im Gebiet ungesättigter flüssiger Lösungen. Alle Systeme, deren Konzentrationen zwischen X_4 und B liegen, zerfallen in festes B und Lösung X_4 .

II. B_1''' ! Die unterste Tangente von B_{fest} berührt die Gaskurve. Zwischen A und X_1 sind wir im Gebiet ungesättigter

gasförmiger Lösungen (fluide Lösungen). Alle Systeme zwischen X_1 und B zerfallen in B_{fest} und eine fluide Lösung von der Konzentration X_1 .

III. B_1'' ! In diesem Übergangsfall ist B_{fest} neben Dampf S_1 und flüssiger Lösung S_2 möglich.

Je mehr die Werte PT sich kritischen Größen nähern, d. h. so beschaffen sind, daß irgend eine Lösung gerade die kritischen Erscheinungen aufweist, um so näher werden S_1 und S_2 zusammenrücken. Abgesehen von einigen unwichtigen retrograden Er-

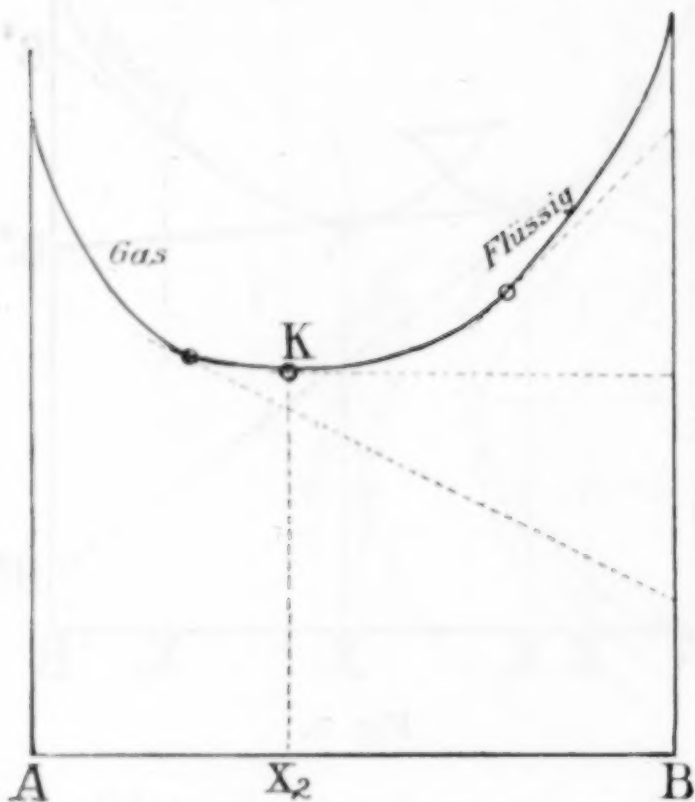


Fig. 4.

scheinungen wird bei der Übereinstimmung von P und T mit kritischen Größen das Bild dann folgendes sein: (Siehe Fig. 4.)

Selbstverständlich hat man jetzt kein Recht mehr, den einen Ast als Gas, den anderen als Flüssigkeit zu bezeichnen. Indem wir aber daran denken, daß dieser Fall nur der Grenzfall des vorherigen ist, dürfen wir es (im Hinblick darauf) wohl tun.

Um eine erste Übersicht im ternären System zu erlangen, wollen wir, wie schon oben gesagt, vorläufig nur die Grenzwerte von P und T betrachten, wie sie Fig. 4 zeigt. Dabei ist noch eines zu berücksichtigen. Bei einem bestimmten Wertepaar P und T (beide Größen höher als die kritischen Daten für A) wird in Wirklichkeit nur eine ternäre oder binäre Lösung die kritischen Erscheinungen aufweisen. Da aber für kleine Konzentrationen die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur (und vielleicht

auch die des Druckes?) eine Konstante ist, können wir in erster Annäherung annehmen, daß zugleich eine ganze Reihe von ternären Lösungen (d. h. für jedes Verhältnis von B und C je eine) die kritischen Erscheinungen zeigen. Für die kleinen Konzentrationen bis zum Punkte p wird diese Annahme wohl meistens erlaubt sein, in der Nähe des Punktes q können die dadurch gemachten Fehler schon beträchtlich sein. Für eine erste Orientierung spielen die Abweichungen aber keine Rolle.

I. Typus.

Die Gebiete Gas—Fest zwischen p und q liegen für beide binäre Systeme $A—B$ und $A—C$ bei ähnlichen Konzentrationen, so daß sie in allen ternären Gemischen irgendwo vollständig zur Interferenz gelangen. Wir denken uns für die bestimmte Temperatur und den dazugehörigen Druck über dem gleichzeitigen Konzentrationsdreieck $A—B—C$ die ζ -Flächen errichtet. Ein allgemeiner Fall stellt Fig. 5 dar.

Im folgenden zeichnen wir nur die Projektionen auf die Dreiecksgrundfläche. Wir bestimmen noch, daß von den beiden schwerflüchtigen Komponenten B und C , C den höheren Schmelzpunkt habe. Ferner soll die Löslichkeitsfläche der Mischkristalle stets die gleiche Gestalt haben wie die Schmelzkurve (Minimum!). Es existiert somit stets eine Lösung, die gleiche Zusammensetzung in bezug auf das Verhältnis $B:C$ aufweist, wie die damit im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle. Diese soll bei der betreffenden Temperatur von allen gesättigten Lösungen die konzentrierteste sein.

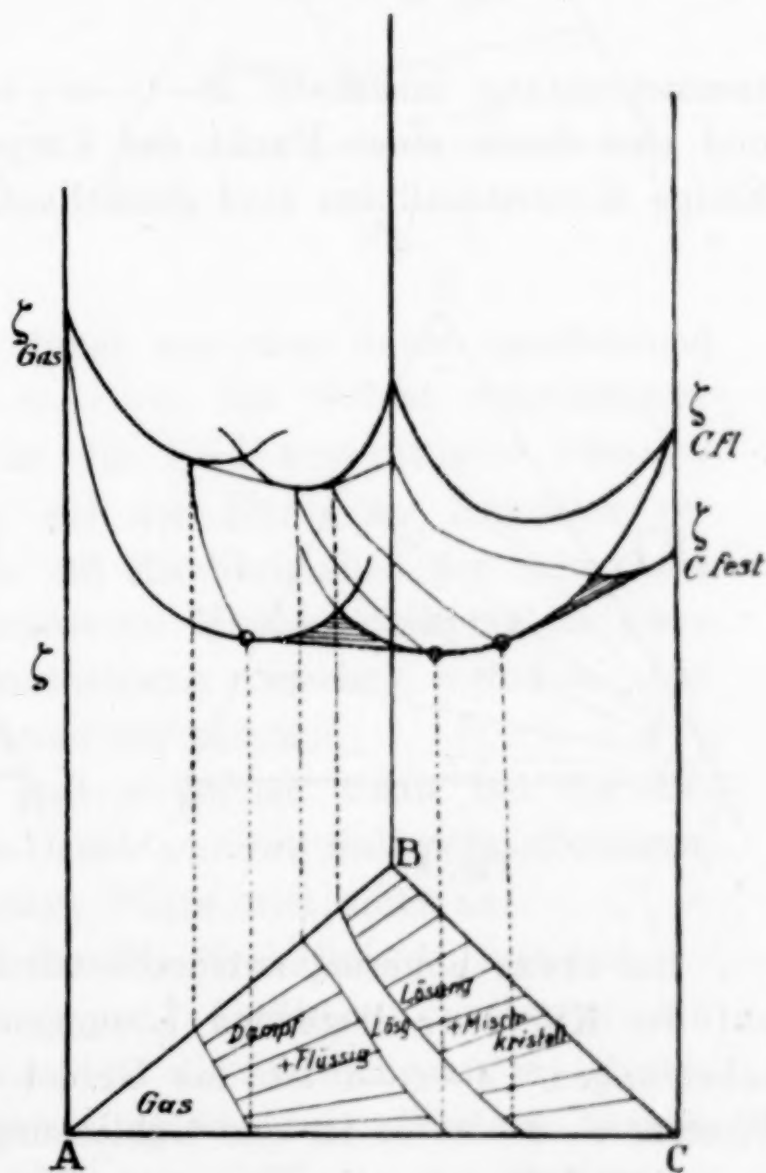


Fig. 5.

Fig. 6 erläutert die Verhältnisse bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck von *A*.

Reines *A* weist somit gerade die kritischen Erscheinungen auf. Das Feld *A—n—m* umfaßt ungesättigte Lösungen. Für eine Zu-

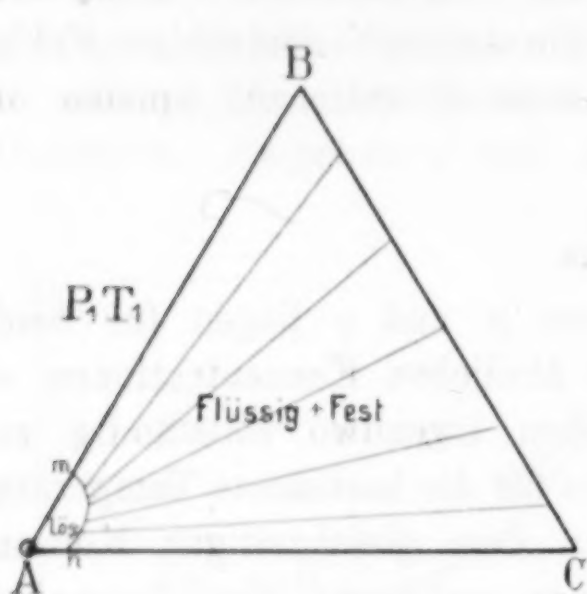


Fig. 6.

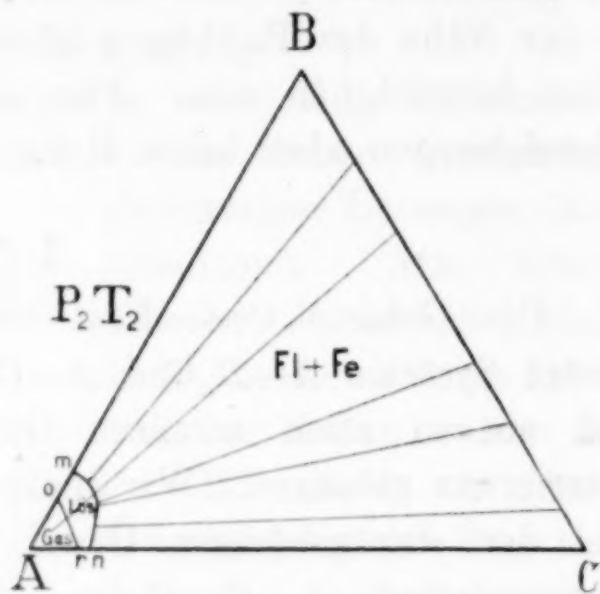


Fig. 7.

sammensetzung innerhalb *B—C—n—m* koexistieren Mischkristalle und eine durch einen Punkt der Kurve *m—n* dargestellte Lösung. Einige Koexistenzlinien sind gezeichnet.

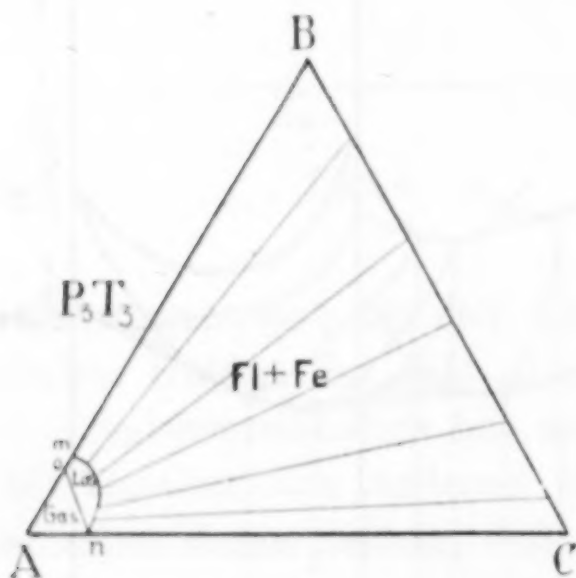


Fig. 8.

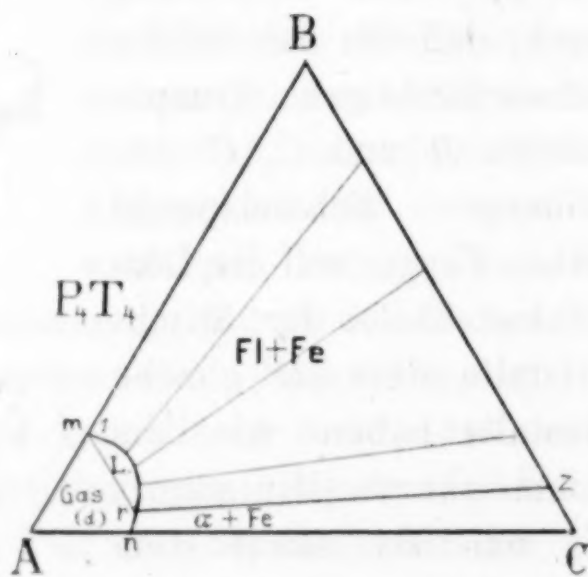


Fig. 9.

Bei etwas höheren, entsprechenden Werten von *PT* zeigen die auf der Kurve *or* liegenden Lösungen (Fig. 7) die kritischen Erscheinungen. *A—r—o* ist das Gebiet der Gase resp. der fluiden Phasen, *o—r—n—m* ist das Gebiet ungesättigter Lösungen.

Bei *P₃T₃* gebe die Kurve *on* (Fig. 8) wiederum die Lösungen an, für die *P₃* u. *T₃* gerade die kritischen Daten sind. Hierbei ist die auf der Seite *AC* liegende Lösung *n* zugleich eine gesättigte.

Die kritischen Erscheinungen treten also zum erstenmal an einer gesättigten Lösung auf.

Bei weiterer Temperatur- und Druckerhöhung werden auch ternäre gesättigte Lösungen in das kritische Gebiet gelangen. In Fig. 9 ist ein solcher Fall gezeichnet. Die gesättigten Lösungen zwischen r und n sind oberhalb des kritischen Gebietes. Zwei gesättigte Lösungen r und m weisen gerade die kritischen Erscheinungen auf. Die gesättigten Lösungen zwischen m und r haben den kritischen Zustand noch nicht erreicht.

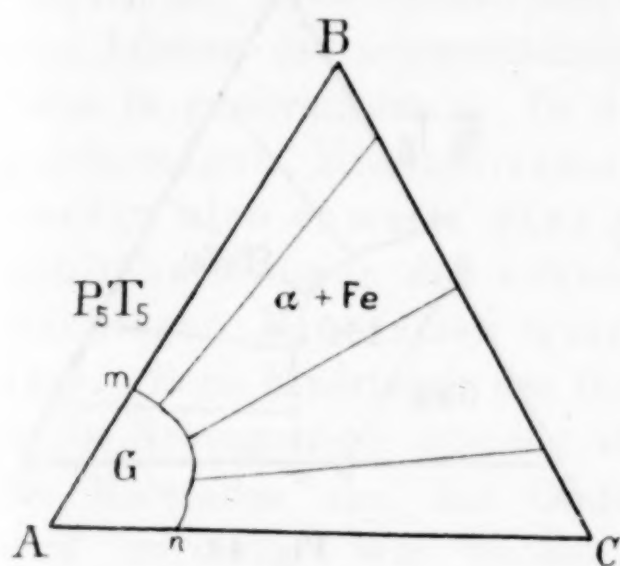


Fig. 10.

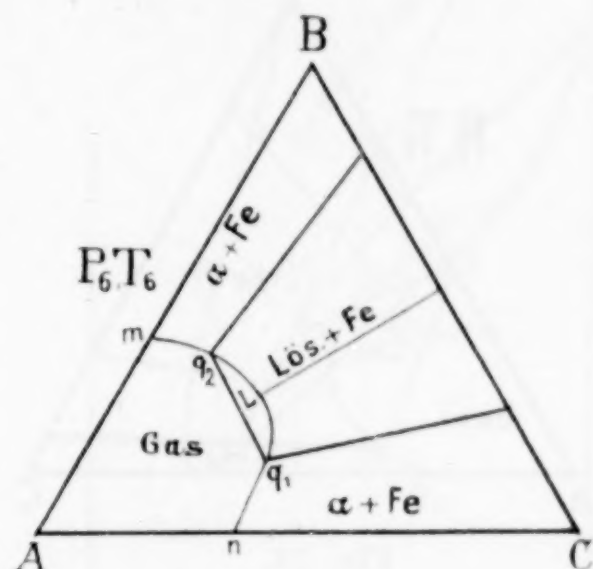


Fig. 11.

Innerhalb $A-n-r-m$ ist daher nur eine fluide (gasförmige) Phase möglich. Es stellt $A-n-r-m$ das Gebiet ungesättigter fluider Phasen dar, $m-r-\overline{mr}$ ist das Feld ungesättigter flüssiger Lösungen, $\overline{mr}-B-x$ stellt die auf der Kurve \overline{mr} liegenden gesättigten Lösungen in Koexistenz mit Mischkristallen der Seite $B-x$ dar. Im Feld $r-n-x-C$ koexistieren Mischkristalle neben einer fluiden Phase von der Zusammensetzung zwischen r und n . Die fluide (gasförmige) Phase bezeichnen wir mit α .

Mischkristalle zwischen C und x können somit bei der betreffenden Temperatur und dem Druck nur mit fluiden (gasförmigen) Lösungen koexistieren, eine flüssige Phase tritt nicht auf.

Figur 10 stellt diesen Fall für alle Verhältnisse $B:C$ dar.

Die Tangenten der Kurve $\zeta_{\text{fest } B-C}$ berühren durchwegs den Gasast der $\zeta_{\text{flüssig, Gas}}$ -Fläche. $m-n$ ist die Sättigungskurve; flüssige Phasen treten im ganzen System nirgends auf. Weitere Temperatur- und Druckerhöhung verändert nur die Lage der Sättigungskurve. In vielen Fällen wird die Löslichkeit steigen, die Kurve also gegen $B-C$ hin wandern. Je näher wir aber der Schmelz-

Hätten wir von Anbeginn an beliebige Drucke genommen, so müßten wir jeweilen statt der einfachen Grenzlinien zwischen Gas (Fluid) und Lösung kleine Grenzfelder zeichnen, die die Koexistenz zwischen Dampf und Flüssigkeit angeben.

Man sieht aus unserer Darstellung eines sofort. Köhlen wir irgendein ternäres Gemisch ab, so werden wir, nachdem ein großer Teil von *B* und *C* erstarrt ist, stets in ein Gebiet gelangen, in welchem nur eine fluide Phase möglich ist. Diese fluide Phase ist eine Lösung der schwerflüchtigen Salze in gasförmigem *A*. In den gasförmigen Mineralisatoren werden also zumeist ganz erhebliche Mengen der schwerflüchtigen Mineralien gelöst sein. Beim Eindringen der Gase in die Nebengesteine scheiden sich die Mineralien aus, das Gestein wird injiziert. Wir wollen an dieser¹ Stelle nicht näher auf die diesbezüglichen geologisch-petrographischen Fragen eintreten, es genügt uns aufmerksam gemacht zu haben, in welcher Weise Injektion und Erstarrung des Magmas genetisch verknüpft sind.

Man sieht auch, daß für den besprochenen Typus das ternäre Diagramm sich zusammensetzt aus einer Reihe in richtiger Folge nebeneinander gelegter Diagramme binärer Systeme, die alle vom gleichen Habitus sind. Wir können auch die *T*—*X*-Projektionen der binären Systeme nebeneinander legen und erhalten dann unter Weglassung der Dampfkurven folgende übersichtliche Darstellung.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung X_1 beginnt bei der Temperatur zu erstarren, bei der die Ordinate die Löslichkeitsfläche durchsticht. Es scheidet sich ein Mischkristall *Bn Cm* aus. Bei

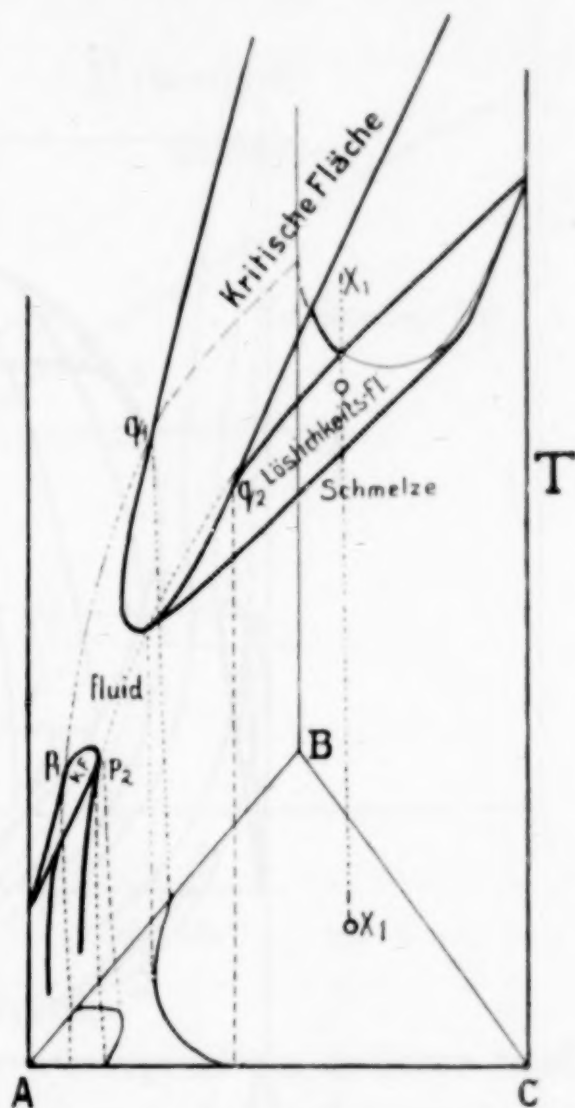


Fig. 14.

¹ Das soll, verbunden mit einer vereinfachten Darstellung der Verhältnisse, demnächst in einer mineralogisch-geologischen Zeitschrift geschehen. (*Centralbl. f. Mineralogie usw.*, Nr. 11, Juni 1912.)

weiterem Abkühlen vermehrt sich die feste Phase. Sowohl im Mischkristall wie in der Lösung ändert sich das Verhältnis zwischen B und C stetig. Zugleich wird die Lösung an A angereichert.

Steht das System unter den betreffenden Drucken, so wird schließlich ein Punkt der Kurve q_1q_2 erreicht. Die zurückbleibende Lösung zeigt die kritischen Erscheinungen. Die erste und haupt-

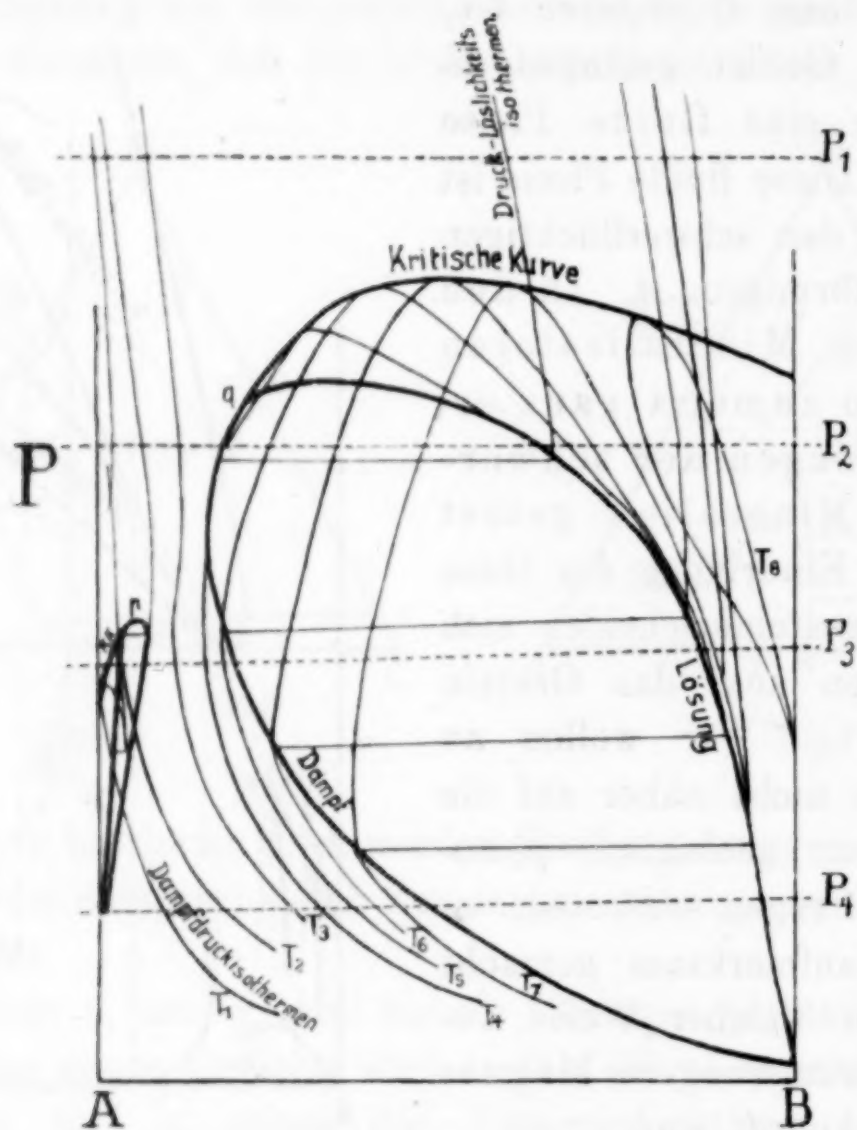


Fig. 15.

sächliche Phase der Erstarrung ist beendet. Die fluide (gasförmige) Phase wird bei weiterer Abkühlung, entsprechend abnehmender Löslichkeit, Mischkristalle von stets wechselnder Zusammensetzung ausscheiden, bis sie bei dem zugehörigen Druck und der entsprechenden Temperatur einen Punkt der Kurve p_1p_2 erreicht hat. Zum zweiten Male treten die kritischen Erscheinungen auf. Von nun an findet Mischkristallausscheidung aus der flüssigen Phase statt. Aus dem Gebiet der Schmelzlösungen ist man über die fluide Phase in das Gebiet der gewöhnlichen Lösungen gelangt.

Wir wollen nun noch den sehr wichtigen Einfluß des Druckes berücksichtigen. Da in unserem I. Typus alle durch A und einen

Punkt der Seite $B-C$ gehenden Schnitte von gleichem Habitus sind, genügt es, die Erscheinungen an binären Systemen zu erläutern. Die körperliche Figur resultiert dann aus einer Aneinanderreihung solcher Schnitte. Die $P-X$ -Projektion ist besonders von A. SMITS (l. c.) ausgearbeitet worden. In den Fällen, wo der Schmelzpunkt der schwerflüchtigen Komponente erheblich höher liegt als die kritische Temperatur des leichtflüchtigen Bestandteiles, wird bei relativ nicht sehr hohen Drucken der mit der Flüssigkeit koexistierende Dampf viel reicher an A sein, als die flüssige Phase. Die $P-X$ -Projektion wird ungefähr von der Gestalt der Fig. 15 sein. Einige Isothermen sind eingezeichnet. Wir betrachten jetzt für verschiedene Drücke P_1, P_2, P_3, P_4 die $T-X$ -Diagramme.

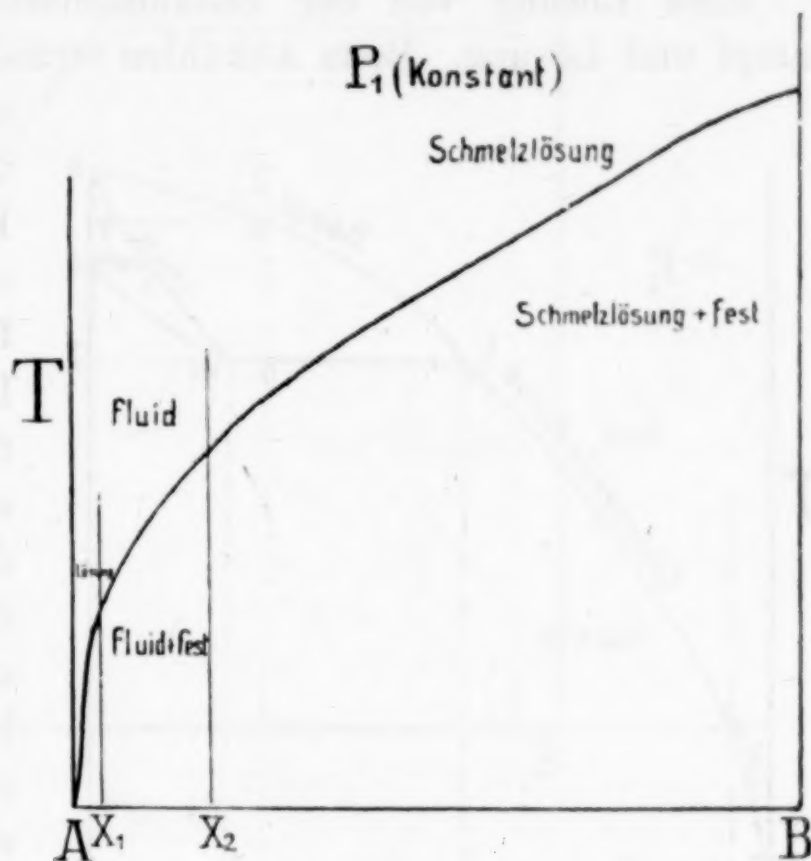


Fig. 16.

a) Der Druck [P_1]
sei höher als der höchste kritische Druck.

Der Mineralisator A verhält sich wie irgend ein anderer Stoff, mit der Ausnahme, daß er nicht oder erst bei sehr niederen Temperaturen zur Ausscheidung gelangt. Wir erhalten eine kontinuierliche Löslichkeitslinie (-fläche) bis zu den tiefgelegenen, durch die Abkühlung meist nicht erreichten, eutektischen Punkten. Diese liegen sehr nahe der A -Achse. Die Hauptrolle des Stoffes A ist die der Viskositätsverminderung. Die Viskosität erreicht zwischen X_1 und X_2 ein Minimum; innerhalb dieses Gebietes ist die Lösung als fluid zu bezeichnen. Die Erstarrungserscheinungen in polynären Schmelzen werden somit wie gewöhnlich erfolgen. Sie finden aber bei höheren Temperaturen ihren Abschluß nicht in einem polynären Eutektikumspunkt, sondern es restiert eine fluide Lösung. Entstehen in der erstarrten Schmelze durch Abkühlung Kontraktionsrisse, so wird die fluide Phase entweichen, durch Abkühlung und Druckverminderung die festen Phasen ausscheiden und so Anlaß zu

Pegmatitbildung und Injektionserscheinungen geben. Ein großer Teil der Tiefengesteine scheint unter solchen Bedingungen erstarrt zu sein.

Fig. 17 gibt das Temperatur-Konzentrationsdiagramm für einen Druck P_2 oberhalb dem zu p gehörigen Druck und unterhalb dem zu q gehörigen Druck.

Eine Lösung von der Zusammensetzung X_1 spaltet sich in Dampf und Lösung. Beim Abkühlen verändert der Dampf seine Zu-

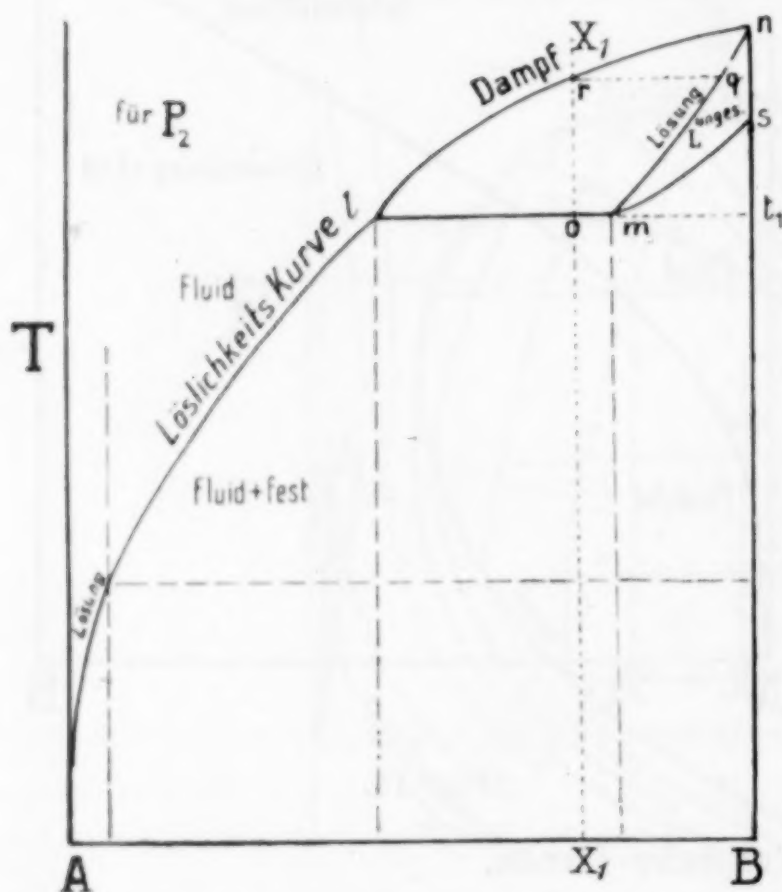


Fig. 17.

sammensetzung längs $r-l$, die Lösung längs $q-m$. Bei der Temperatur t_1 erstarrt plötzlich im Punkte m alles B aus der Lösung. Es bleibt eine fluide Phase von der Zusammensetzung l übrig, die bei weiterem Abkühlen ihre Zusammensetzung unter Abscheidung von B längs der Löslichkeitskurve stetig ändert. Auch im ternären System findet eine plötzliche Abscheidung von Bn Cm statt. Es scheint, daß bei vielen Ganggesteinen mit autallotriomorpher Struktur ähnliche Bedingungen ge-

herrscht haben. Fig. 18 zeigt verwandte Verhältnisse.

Da der Druck niedriger gewählt ist als der erste kritische Druck, entsteht bei den tieferen Temperaturen ein symmetrischer Dampf-Flüssigkeitszipfel.

Nicht wesentlich verschieden ist auch Fig. 19 für sehr kleine Drucke. Die B abscheidende Lösung enthält fast kein A mehr, wird also sehr viskos sein. Dieser Fall ist typisch für Ergußgesteine. Da A die Erstarrungstemperaturen stark erniedrigt, kann das ausfließende Magma bei relativ niedrigen Temperaturen noch fast vollkommen flüssig sein. Durch die starke Druckverminderung und das Entweichen des Dampfes entsteht eine hochviskose, stark unterkühlte Schmelze, die bald erstarren muß. So entsteht eine

glasige Grundmasse, oft mit vielen Poren, die durch das Entweichen der Gase verursacht wurden.

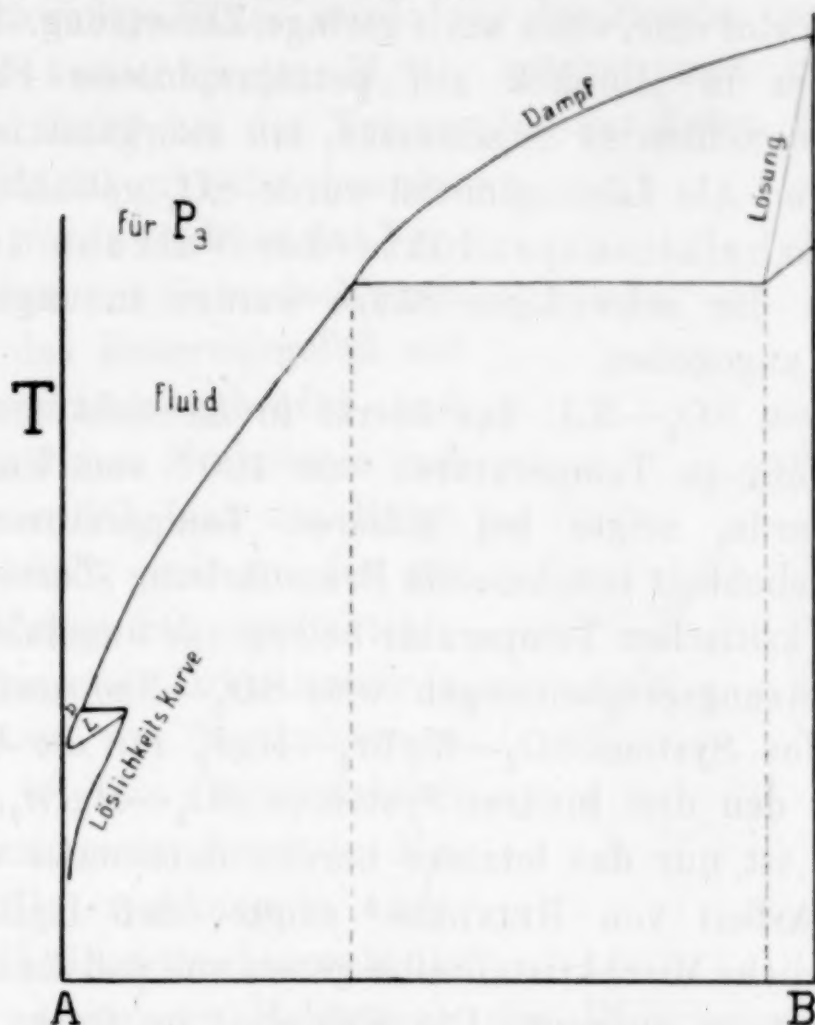


Fig. 18.

Bevor wir weitere Typen besprechen, wollen wir an Hand eines experimentellen Beispiels die theoretischen Anschauungen verifizieren.

B. Experimentelles.

Vollständig, d. h. von der kritischen Temperatur des einen bis zur Schmelztemperatur des anderen Stoffes, ist von binären Systemen des $p-q$ -Typus nur das System Äther—Anthrachinon untersucht.¹ Es erwies sich dieses System insofern günstig als der kritische Druck des Äthers verhältnismäßig gering ist (ca. 40 Atm.) Es

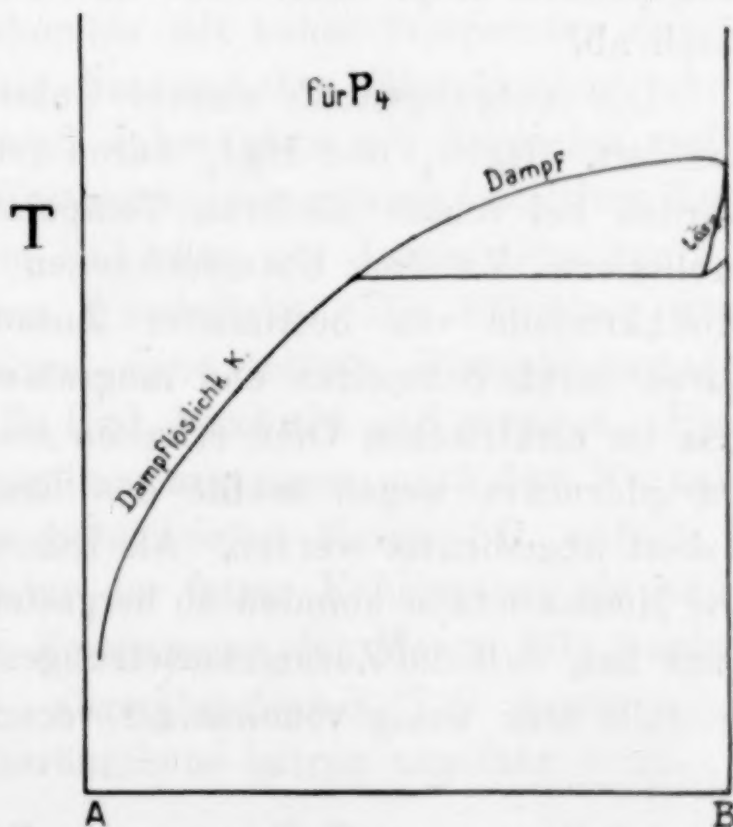


Fig. 19.

¹ A. SMITS, *Zeitschr. phys. Chem.* 51 u. 52 (1905), 193 u. 587.

lag daher nahe als ternäres System z. B. Äther—Anthrachinon—Alizarin zu nehmen. Die Vorversuche zeigten aber in der Nähe der Schmelztemperatur eine, wenn auch geringe, Zersetzung. Da die Untersuchung zudem in Hinblick auf petrographische Fragen unternommen wurde, schien es angemessen, ein anorganisches System zu berücksichtigen. Als Lösungsmittel wurde SO_2 gewählt, das selbst eines der Exhalationsprodukte der Vulkane ist. Die kritischen Daten der schwefligen Säure werden zu ungefähr 157°C und 79 Atm. angegeben.

Das System SO_2 —KJ, das zuerst in Aussicht genommen war und bis ungefähr zu Temperaturen von 100° von CENTNERSZWER¹ untersucht wurde, zeigte bei höheren Temperaturen unter abnehmender Löslichkeit zunehmende Braunfärbung (Zersetzung?). Die Erhöhung der kritischen Temperatur betrug nur ungefähr 1.5° . Noch stärkere Zersetzungserscheinungen wies SO_2 —NaJ auf. Schließlich erwies sich das System SO_2 — HgBr_2 — HgJ_2 für die Untersuchung günstig. Von den drei binären Systemen SO_2 — HgBr_2 , SO_2 — HgJ_2 , HgBr_2 — HgJ_2 ist nur das letztere bereits untersucht worden. Die ausführliche Arbeit von REINDERS² zeigte, daß HgBr_2 und HgJ_2 eine kontinuierliche Mischkristallreihe geben und daß die Mischkristallkurve ein Minimum aufweist. Die Fähigkeit im festen Zustand aus der gelben rhombischen Modifikation in die rote tetragonale überzugehen nimmt infolge der Temperaturerniedrigung des Umwandlungspunktes resp. -intervalles mit zunehmendem Gehalt an HgBr_2 rasch ab.

Die Ausgangsstoffe unserer Untersuchung sind folgendermaßen definiert. HgBr_2 und HgJ_2 waren reine MERCKsche Präparate, sie wurden bei relativ niederen Temperaturen auf dem Sandbade umsublimiert. Zu den Untersuchungen im ternären System wurden Mischkristalle von bestimmter Zusammensetzung benutzt. Diese waren durch Schmelzen und langsames Abkühlen in einem Reagenzglas im elektrischen Ofen erhalten worden. Des schon erheblichen Dampfdruckes wegen mußte das Reagenzglas einigermaßen durch Asbest abgedichtet werden. Als Rührer fungierte ein Thermometer. Die Mischkristalle konnten so hergestellt werden, weil REINDERS gezeigt hat, daß die Zusammensetzungen der Schmelze und der Mischkristalle sehr wenig voneinander verschieden sind. Zudem konnten

¹ P. WALDEN und H. CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 432.

² W. REINDERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 494.

des großen Diffusionsvermögens wegen eventuelle Ungleichheiten durch das Zerreiben der Reguli im Achatmörser ausgeglichen werden.

Die schweflige Säure wurde aus der Bombe durch eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 geleitet und in einem vorher evakuierten Gefäß bei der Temperatur der festen Kohlensäure verdichtet. Fig. 20 gibt die Anordnung.

Bei A wurde nachher das Versuchsröhrchen mit Gummischlauch angesetzt, das Reservoirgefäß auf Zimmertemperatur gebracht und nach mehrmaligem Evakuieren und Einleiten von SO_2 -Gas das Röhrchen abgekühlt und so die gewünschte Menge SO_2 verdichtet.

Für eine erste Orientierung in einem System von beschriebenen Charakter ist die hauptsächlich von CENTNERSZWER benutzte Methode der Untersuchung in zugeschmolzenen Glasröhrchen wohl die einfachste. Genauere Festlegung des Diagrammes kann nur mit

Hilfe der Cailletetpumpe geschehen in der Weise wie SMITS das System Ather—Anthrachinon¹ bearbeitet hat. Unsere Untersuchung geschah vorläufig bloß nach der ersten Methode.

Dem hohen Druck verbunden mit hoher Temperatur vermögen durch Zuschmelzen beidseitig beanspruchte Glasröhrchen sehr oft nicht standzuhalten. Man muß daher stets mit Explosion rechnen. Günstig erwiesen sich zur Festlegung der unteren kritischen Temperaturen gesättigter Lösungen Röhrchen aus Jenaer Glas von 5 mm lichter Weite und 2—2.5 mm Wandstärke. Die Röhrchen wurden zuerst einseitig zugeschmolzen, dann mittels Glaspyknometer mit der gewünschten Menge HgBr_2 HgJ_2 beschickt und gewogen. Hierauf wurden sie im oberen Teil kapillar ausgezogen, nach dem Evakuieren mit der durch eine Marke bezeichneten Menge SO_2 gefüllt, und schließlich bei der Temperatur der festen Kohlensäure ab- und zugeschmolzen. Zur genauen Bestimmung der Menge SO_2 wurde das geschlossene Röhrchen + abgeschmolzener Teil gewogen. Die Länge des fertigen Versuchsröhrchens betrug ungefähr 8 cm.

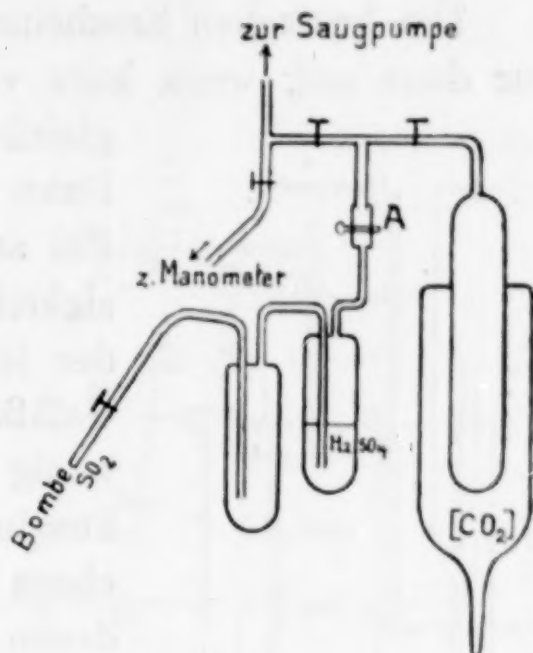


Fig. 20.

¹ A. SMITS, l. c.

Aus den Untersuchungen von CENTNERSZWER, SMITS, BÜCHNER und anderen geht hervor, daß gelöste Stoffe die kritische Temperatur des Lösungsmittels erhöhen. Die Erhöhung erweist sich bei kleinen Konzentrationen proportional der Menge des gelösten Stoffes. Die molekulare Erhöhung ist für ungefähr gleich flüchtige Stoffe in dem gleichen Lösungsmittel eine Konstante.

Die kritischen Erscheinungen treten in geschlossenen Röhrchen nur dann auf, wenn kurz vor der kritischen Temperatur ungefähr gleichviel Flüssigkeit wie Dampf vorhanden ist.

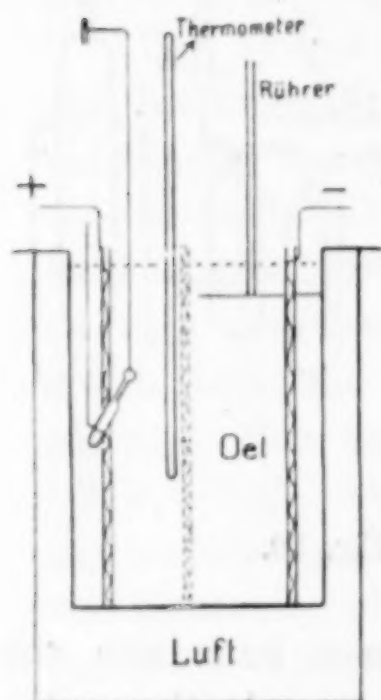


Fig. 21.

Dann verschwindet der Meniskus in der Mitte. Bei anderen Füllungsgraden erfüllt die Flüssigkeit schließlich das Röhrchen ganz oder der letzte Tropfen verdampft am Boden des Gefäßes. Weicht der Füllungsgrad sehr wenig vom kritischen ab, so kann der Meniskus im oberen oder unteren Teil des Röhrchens verschwinden. Die Temperaturen, bei denen diese Erscheinungen auftreten, geben in ihrer Abhängigkeit von Volumen resp. Füllungsgrad eine einfache Kurve. Bei reinen Stoffen entspricht die höchste Temperatur den wirklichen kritischen Erscheinungen, bei Lösungen braucht das nicht der Fall zu sein.

Wichtig ist für das Studium der kritischen Erscheinungen eine ständige Durchmischung des Inhaltes, da sonst Inhomogenitäten auftreten. Am besten geschieht dieses Durchmischen durch langsames Schwenken oder Rotieren der Röhrchen, so daß Dampf und Flüssigkeit durcheinander gewirbelt werden. Dann treten sowohl beim Verschwinden wie auch beim Auftreten des Meniskus prachtvolle wogende Nebel auf. Die Temperaturen des Verschwindens resp. des Auftretens der Nebel ergeben in ihrem Mittelwert die kritische Temperatur. Sie konnte bei langsamem Erhitzen und Abkühlen jeweilen mehrmals kontrolliert werden.

Da die Löslichkeit von HgBr_2 und HgJ_2 bei der kritischen Temperatur von SO_2 eine sehr geringe ist, die Temperaturerhöhung also klein, mußte die Bestimmung der unteren kritischen Temperaturen gesättigter Lösungen in einem auf $\frac{1}{10}$ Grad konstant haltbaren Flüssigkeitsbade geschehen.

Verwendet wurde obenstehende Versuchsanordnung.

Zwei Filtrierstutzen von 18 resp. 24 cm lichter Weite dienten

als Flüssigkeitsbehälter und Temperaturschutz. Als Thermometerflüssigkeit wurden Paraffinöl oder Baumwollsaatöl verwendet, die bei ca. 160° noch völlig durchsichtig bleiben. Bei höheren Temperaturen schwärzen sie sich sehr rasch. Die Beobachtung wurde durch eine hinter das Gefäß gestellte Glühlampe erleichtert. Zur elektrischen Heizung wurden drei parallelgeschaltete Nickelindrahtspiralen verwendet. Das Röhrchen konnte mittels eines Motors und Exzentrers einseitig auf- und abbewegt werden. Als Rührer fungiert eine vertikal bewegte Scheibe, deren Flächeninhalt mehr als $\frac{1}{3}$ der Gesamtoberfläche betrug. Zur Temperaturmessung wurde ein einfaches in Grade eingeteiltes und geeichtes Thermometer benutzt, mit einiger Übung läßt sich auf 0.2° bis 0.1° genau ablesen. Eine vorgestellte dicke Glasscheibe sollte Schutz vor Explosionen gewähren. Zudem wurden alle Röhrchen vorerst in einem gewöhnlichen Trockenschrank ausprobiert.

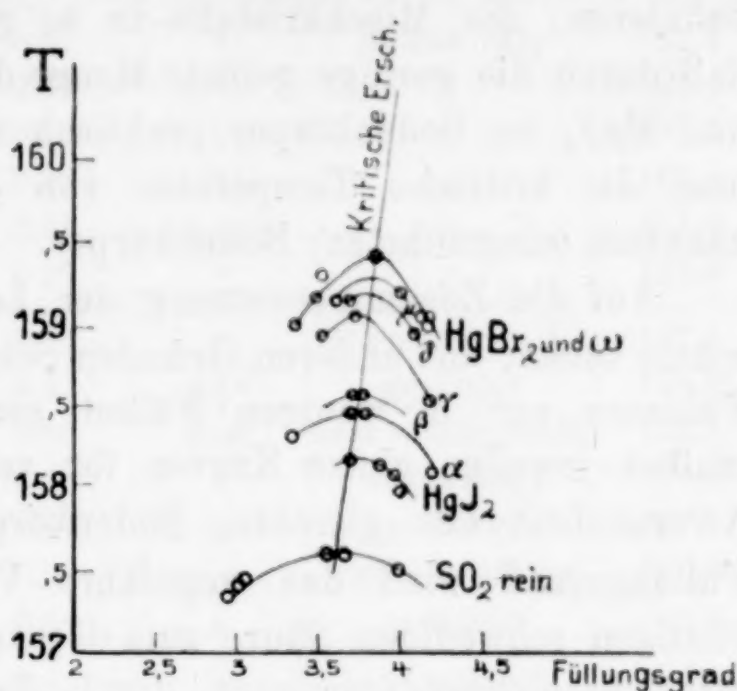


Fig. 22.

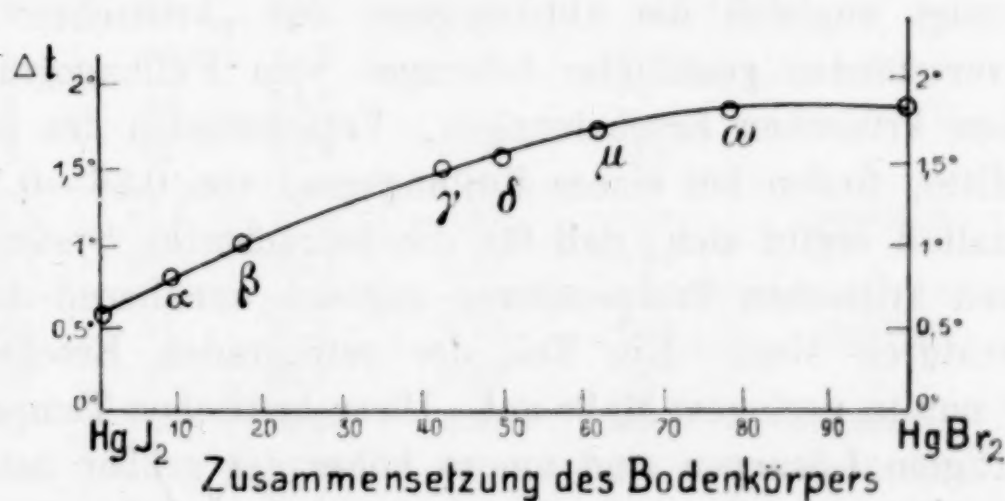


Fig. 23.

Die Untersuchung gestaltete sich folgendermaßen. Zuerst sollten die kritischen Temperaturen der gesättigten Lösungen festgelegt werden. Für die Systeme $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2$, $\text{SO}_2\text{—HgJ}_2$ konnte das relativ leicht geschehen. Bei geringem Überschuß der festen Stoffe mußte bloß die Temperatur des Verschwindens des Meniskus

festgestellt werden. Bei Anwesenheit von Mischkristallen war zu berücksichtigen, daß die Zusammensetzung der Lösung im allgemeinen von der Zusammensetzung der Mischkristalle abweichen werde. Da die Lösung bei der hohen Temperatur und dem hohen Druck nicht analysiert werden konnte, mußte man, um die Verhältnisse zu definieren, die Mischkristalle in so großem Überschuß hinzufügen, daß durch die geringe gelöste Menge das Verhältnis zwischen HgBr_2 und HgJ_2 im Bodenkörper praktisch unverändert blieb. So erhielt man die kritische Temperatur von gesättigten Lösungen mit bekanntem (eingeführten) Bodenkörper.

Auf die Zusammensetzung der Lösungen lassen sich, wie wir später sehen, aus anderen Gründen Schlüsse ziehen. Da das richtige Volumen nur in wenigen Fällen gerade erlangt werden konnte, mußten jeweilen ganze Kurven für verschiedene Füllungsgrade bei Anwesenheit des gleichen Bodenkörpers bestimmt werden. Als Füllungsgrad wird das ungefähre Verhältnis des Volumens der flüssigen schwefligen Säure zum Gesamtvolumen bei Zimmertemperatur bezeichnet (gemessen durch die relative Länge des Flüssigkeitsfadens). Tabelle 1 und die Figg. 22 und 23 geben die gefundenen Daten.

Die kritische Temperatur von reinem SO_2 wurde bei wechselndem Füllungsgrad für jedes größere Destillat bestimmt. Als kritische Temperatur der verwendeten schwefligen Säure ergibt sich der Wert 157.6°C . CENTNERSZWER¹ fand $157.2^\circ + 0.2^\circ$. Fig. 22 zeigt zugleich die Abhängigkeit der „kritischen“ Temperaturen verschieden gesättigter Lösungen vom Füllungsgrad. Die eigentlichen kritischen Erscheinungen, Verschwinden des Meniskus in der Mitte, finden bei einem Füllungsgrad von 0.36—0.38 statt. Als Spezialfall ergibt sich, daß für die betrachteten Systeme diese eigentlichen kritischen Temperaturen zugleich annähernd die Maximaltemperaturen sind. Ein Teil der retrograden Erscheinungen tritt hier nur in geringem Maße auf. Diese kritischen Temperaturen der gesättigten Lösungen sind um so höher, je größer der Gehalt an HgBr_2 ist (siehe besonders Fig. 23). [Δt = Erhöhung der krit. Temperatur.]

Für die Systeme $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2$, $\text{SO}_2\text{—HgJ}_2$ konnten die Konzentrationen der gesättigten Lösungen dadurch approximativ bestimmt werden, daß man sah, bei welchem Mengenverhältnis nach den kritischen Erscheinungen noch feste Phase als Bodenkörper zu-

¹ M. CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 427 ff.

Tabelle 1.

Versuchs- nummer	Zusammensetzung der eingeführten festen Phase		Gew.-% SO ₂ auf 100 Gesamt- gewicht	Füllungs- grad	Art des Ver- schwin- dens des Meniskus	Charakter des Systems	Kr. Tem- peratur
	Gew.-% HgBr ₂	Gew.-% HgJ ₂					
A ₁	—	—	100	0.31	∇	Reines SO ₂	157.4
A ₂	—	—	100	0.37	↔	"	157.6
A ₃	—	—	100	0.40	▲	"	157.5
A ₄	—	—	100	0.30	∇	"	157.4
A ₅	—	—	100	0.36	↔	"	157.6
A ₆	—	—	100	0.29	∇	"	157.3
B ₁	—	100	99.56	0.35	∇	ungesättigte L.	157.9
B ₂	—	100	96.43	0.37	↕	gesättigt	158.2
B ₃	—	100	99.17	0.39	↔	sehr wenig gesätt.	158.1
B ₄	—	100	99.44	0.38	▲	ungesättigt	157.6
B ₅	—	100	93.9	0.40	▲	gesättigt	157.9
B ₆	—	100	99.14	0.38	↔	wenig gesättigt	158.2
B ₇	—	100	92.8	0.40	▲	gesättigt	157.9
C ₁	100	—	90.9	0.42	▲	gesättigt	159.1
C ₂	100	—	98.94	0.45	▲	ungesättigt	158.0
C ₃	100	—	75.3	0.41	▲	gesättigt	159.1
C ₄	100	—	98.88	?	▲	ungesättigt	158.7
C ₅	100	—	98.47	0.38	↔	gerade gesättigt	159.4
C ₆	100	—	95.25	0.33	∇	gesättigt	159.0
C ₇	100	—	98.0	0.42	▲	"	159.0
α ₁	8	92	77.5	0.33	∇	gesättigt	158.3
α ₂	8	92	82.1	0.42	▲	"	158.1
α ₃	8	92	64.0	0.37	↔	"	158.4
α ₄	8	92	23.9	?	∇	"	?
α ₅	8	92	92.6	0.38	↕	"	158.4
β ₁	16.5	83.5	57.0	0.37	↕	gesättigt	158.6
β ₂	16.5	83.5	84.7	0.37	↕	"	158.6
γ ₁	43	57	29.1	0.37	↔	gesättigt	159.1
γ ₂	43	57	89.5	0.42	▲	"	158.5
γ ₃	43	57	98.68	0.38	↕	ungesättigt	158.7
γ ₄	43	57	37.6	0.35	∇	gesättigt	158.9
δ ₁	50	50	35.2	?	▲	gesättigt	157.6
δ ₂	50	50	92.6	0.42	▲	"	158.9
δ ₃	50	50	80.6	0.36	↔	"	159.2
μ ₁	63	37	83.7	0.36	↕	gesättigt	159.1
μ ₂	63	37	97.1	0.40	↕	"	159.2
μ ₃	63	37	36.4	0.34	∇	"	159.3
ω ₁	77	23	82.5	0.34	∇	gesättigt	159.2
ω ₂	77	23	92.5	0.37	↔	"	159.4
z	39	61	99.22	0.35	↕	ungesättigt	158.3
y	50	50	99.2	0.35	↕	"	158.2

rückbleibt. Zudem ließ sich auf Grund der kritischen Temperatur ungesättigter Lösungen bei Annahme einer linearen Funktion zwischen Temperaturerhöhung und Konzentration (CENTNERSZWER) die Zusammensetzung der gesättigten Lösung berechnen. Für die Systeme mit Mischkristallen konnte nicht so verfahren werden, da bei geringem Überschuß der festen Phase der Bodenkörper infolge verschiedener Löslichkeit nicht mehr definiert ist.

In den Systemen $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2$ und $\text{SO}_2\text{—HgJ}_2$ ergeben in der Tat die auf den richtigen Füllungsgrad interpolierten Werte für ungesättigte und gesättigte Lösungen annähernd lineare Erhöhung der kritischen Temperatur mit zunehmender Konzentration. Die gesättigte Lösung von HgBr_2 in SO_2 enthält bei ihrer kritischen Temperatur 159.4° ca. 1.5 Gewichtsprocente HgBr_2 , die gesättigte Lösung von HgJ_2 bei einer kritischen Temperatur von 158.2° ca. 0.7% HgJ_2 . Man sieht somit, daß die Löslichkeit von HgBr_2 erheblich größer ist als die von gelbem Quecksilberjodid. Dementsprechend ist Δt im ersten Fall 1.8° , im zweiten Fall 0.6° . Daraus läßt sich die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur berechnen.

$$K = \frac{\Delta t \cdot M \cdot L}{s}$$

M = Molekulargewicht des gelösten Stoffes, L = Gramm Lösungsmittel, s = Anzahl der Gramme des gelösten Stoffes.

K für HgJ_2 ergibt sich zu rund $3.9 \cdot 10^4$, K für HgBr_2 ergibt sich zu rund $3.6 \cdot 10^4$.

Durch die eingehenden Untersuchungen von CENTNERSZWER weiß man, daß die Konstante K für ein bestimmtes Lösungsmittel abhängig ist von der Flüchtigkeit der gelösten Stoffe (resp. ihren eigenen kritischen Temperaturen, J. J. VAN LAAR). K_{SO_2} ist für die Quecksilberhalogenide von der Größenordnung des K_{SO_2} für Kampfer $4.2 \cdot 10^4$ und Naphtalin $4.0 \cdot 10^4$ und nicht der ganz schwerflüchtigen Stoffe mit $K_{\text{SO}_2} = 7.2 \cdot 10^4$. Das steht mit dem erheblichen Dampfdruck von HgJ_2 (bei $250^\circ = 55.3$ mm) und HgBr_2 (bei 180° schon

Nr.	Zusammensetzung des Systems			Eigentliche krit. Temp. (z. T. interpol.)	Aus den Einzelerhöh. berechnete kr. Temp.
	HgBr_2	HgJ_2	SO_2		
γ_a	0.56	0.76	98.68	158.9	158.9
z	0.31	0.47	99.22	158.4	158.4
y	0.40	0.40	99.20	158.3	158.4

9.8 mm) in Übereinstimmung. Für drei ungesättigte ternäre Lösungen wurde ebenfalls die kritische Temperatur bestimmt. [Siehe Tabelle, S. 182 unten.]

Man sieht, daß bei den geringen Konzentrationen die Erhöhung der kritischen Temperatur durch $\text{Hg}[\text{J}, \text{Br}]_2$ gleichgesetzt werden kann der Summe der Einzelerhöhungen. Infolgedessen können wir auch über die Zusammensetzung der mit den Bodenkörpern im Gleichgewicht sich befindlichen Lösungen etwas aussagen. Vor allem sieht man, daß das Minimum der Schmelzkurve sich in der Löslichkeitsfläche abgeflacht hat, denn einem Minimum müßte eine maximale Erhöhung der kritischen Temperatur entsprechen. Wäre die Löslichkeit von Mischkristallen einer bestimmten Zusammensetzung größer als die von HgBr_2 , so müßte Δt für diese Mischkristalle größer sein als für HgBr_2 . Das konnte für keine der untersuchten Mischungen festgestellt werden. Die Löslichkeit von HgBr_2 wird daher durch Zusatz von HgJ_2 erniedrigt. Da aber bei großer Vormacht von HgBr_2 die kritische Temperatur den gleichen Wert hat (ω) wie für reines Bromid, muß anfänglich durch Zusatz von HgJ_2 gerade die Löslichkeitserniedrigung kompensiert werden. Die Linie, die die Zusammensetzungen verbindet, deren $\Delta t = 1.8^\circ$ beträgt, ist somit an der HgBr_2 -Seite Tangente an die Lösungskurve. Ebenso geht aus den Versuchen hervor, daß die Löslichkeit von HgJ_2 durch Zusatz von HgBr_2 etwas erhöht wird. Die Kurve für die Zusammensetzungen der gesättigten Lösungen bei ihren kritischen Temperaturen hat daher ungefähr die Gestalt der Linie AB in Figur 25.

Sie ist, da die kritischen Temperaturen nur von 158.2° bis 159.4° schwanken, zugleich annähernd eine Löslichkeitskurve für die Mitteltemperatur 158.8° . Ähnliche Kurven wurden ebenfalls für HgBr_2 und HgJ_2 von REINDERS¹ in Aceton und Alkohol erhalten.

Erhitzt man ein System $\text{HgBr}_2\text{—HgJ}_2\text{—SO}_2$, nachdem die Flüssigkeit die kritischen Erscheinungen gezeigt hat, weiter, so hat man neben dem Bodenkörper nur noch eine fluide (gasförmige) Phase. Bei der Temperatursteigerung löst sich darin immer mehr vom Bodenkörper auf. Diese Erscheinung ist nicht etwa eine Folge des Dampfdruckes von reinem HgBr_2 resp. HgJ_2 . Der Dampfdruck ist ja im Verhältnis zu dem im Röhrchen herrschenden Druck (ca. 80—100 Atmosphären) äußerst gering. Zudem zeigen auch ganz schwerflüchtige Stoffe wie Antrachinon in Äther erhebliche Löslich-

¹ W. REINDERS, l. c.

keit in der fluiden Phase. Die Erscheinung ist eine direkte Folge der Kontinuität von flüssigem und gasförmigem Zustand. Stoffe, die im flüssigen Zustande gute Lösungsmittel sind, zeigen bei der kritischen Temperatur keine diskontinuierliche Änderung dieses Charakters. Hat in ihnen kurz vor der kritischen Temperatur die Löslichkeit eines anderen Stoffes mit steigender Temperatur zugenommen, so wird sie wenigstens vorerst, auch in der fluiden (gasförmigen) Phase, zunehmen. Alle Systeme SO_2 — $n\text{HgBr}_2$, $m\text{HgJ}_2$ sind von diesem Charakter. Es lösen sich daher mit steigender Temperatur zunehmende Mengen der festen Stoffe in der nunmehr gasförmigen schwefligen Säure. Beim Abkühlen kristallisieren sie wieder aus, und es ist eine Eigentümlichkeit dieser Systeme, daß die festen Stoffe hierbei in prächtig großen Kristallen (Pegmatite!) ausgeschieden werden (in diesem Falle als Blättchen). Die aus der flüssigen Lösung abgeschiedenen Kristalle waren stets viel kleiner.

Der Untersuchung bei höheren Temperaturen stellten sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die Explosionsgefahr war viel größer. Durch das Herausspritzen der heißen Badflüssigkeit, selbstverständlich verbunden mit einem Zertrümmern der Glasgefäße, machten sich diese Explosionen sehr unangenehm bemerkbar. Zudem konnte keine nichtleitende Badflüssigkeit gefunden werden, die auch bei Temperaturen über 200° sich nicht schwärzt. Die folgenden Untersuchungen wurden daher in einem von ALTSCHUL¹ angegebenen Luftbade ausgeführt, das auf ca. 1° konstant gehalten werden konnte. Seitlich wurde ein Schaufelrührer angebracht sowie eine Vorrichtung, die erlaubte, das Versuchsröhrchen in ständiger langsamer Rotation zu halten.

Um Vergleichswerte zu erlangen, wurden in geschlossenen Röhrchen auf diese Weise auch einige Punkte der Schmelzkurve von HgBr_2 — HgJ_2 kontrolliert. Bestimmt werden konnte mit einiger Genauigkeit nur der Beginn der Schmelzung, der ja bei Mischkristallen nicht mit dem Beginn der Erstarrung übereinstimmt. Hierbei wurde die von REINDERS² angegebene Kurve vollständig bestätigt. Fig. 24 zeigt (vorläufig ohne Berücksichtigung der gestrichelten Linie) das Schmelzdiagramm nach REINDERS mit den von mir bestimmten Kontrollwerten, transformiert auf Gewichtsprozent.

Im weiteren wurden nun solche Systeme SO_2 — HgBr_2 — HgJ_2 untersucht, bei denen bei den ersten kritischen Temperaturen der

¹ M. ALTSCHUL, *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 582.

² W. REINDERS, l. c.

Meniskus ungefähr in der Mitte verschwand. So konnte das Diagramm für ein konstantes Volumen (nämlich entsprechend einem Füllungsgrad der schwefligen Säure von 0,36—0,38 bei gew. Temp.) bestimmt werden. Da von vornherein anzunehmen war, daß die zweiten kritischen Temperaturen (q) bei viel höheren Drucken liegen werden, waren Erscheinungen zu erwarten, wie sie ungefähr Fig. 18 zeigt.

Es mußte also bei weiterem Erhitzen schließlich eine Flüssigkeit auftreten, die viel weniger SO_2 enthält als die fluide (gasförmige) Phase. Infolge häufiger Explosionen konnten nur wenige Werte erhalten werden.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der eingeführten Mischkristalle		Mischkrist.: SO_2 im Gesamtsystem	Temp. des Erscheinens der flüssigen Phase	Bemerkungen
HgBr_2	HgJ_2			
100	—	HgBr_2 rein	236.5°	Schmelztemperatur
100	—	24.7 : 75.3	230°	Oberhalb 230° Dampf + Lsg.
—	100	HgJ_2 rein	255.5°	Schmelztemperatur
—	100	50.0 : 50.0	254°	Oberhalb 254° Dampf + Lsg.
8	92	36 : 64	243°	Oberhalb 243° Dampf + Lsg.
8	92	Mischkr. ohn. SO_2	242°	Punkt der unt. Schmelzkurve
8	92	do.	245.5°	Nach REINDERS Punkt der Erstarrungskurve
50	50	do.	216°	Schmelztemperatur
50	50	79.4 : 20.6	212°	Oberhalb 212° Dampf + Lsg.
63	37	Mischkr. ohn. SO_2	217°	Punkt der unt. Schmelzkurve
63	37	63.6 : 36.4	212.5°	Oberh. 212.5° Dampf + Lsg.
16.5	83.5	43 : 57	233.5°	Oberh. 233.5° Dampf + Lsg.
16.5	83.5	78 : 12	233°	Oberhalb 233° Dampf + Lsg.
—	100	6.35 : 93.65	254°	Bei 250° bleibt ganz kl. Rest Lösung (Schmelze)
—	100	6.09 : 93.91		Bei 254° gerade alles in fluider Phase gelöst
100	—	9.0 : 91.0	230°	Bleibt kleiner Rest flüssig
8	92	7.4 : 92.6		Bei 243° alles in fluider Phase gelöst
77	23	7.7 : 92.3	215°	Bleibt kleiner Rest flüssig
16.5	83.5	15.3 : 84.7	234.5°	Bleibt nicht großer Rest flüss.

Die Temperaturen, bei denen die flüssigen Phasen auftreten, sind wenig niedriger als die Erstarrungstemperaturen in den Systemen ohne SO_2 (siehe die gestrichelte Kurve in Fig. 24). Der

Effekt ist der, daß, weil sich etwas SO_2 in den Schmelzen löst, die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Da der Einfluß des Druckes auf die Erstarrungstemperatur nur gering und für alle Verhältnisse mindestens fast gleich ist, gibt die Größe der Temperaturerniedrigung zugleich ein Maß für die Menge der gelösten schwefligen Säure. Man sieht, daß die Schmelzen von HgBr_2 am meisten SO_2 enthalten.

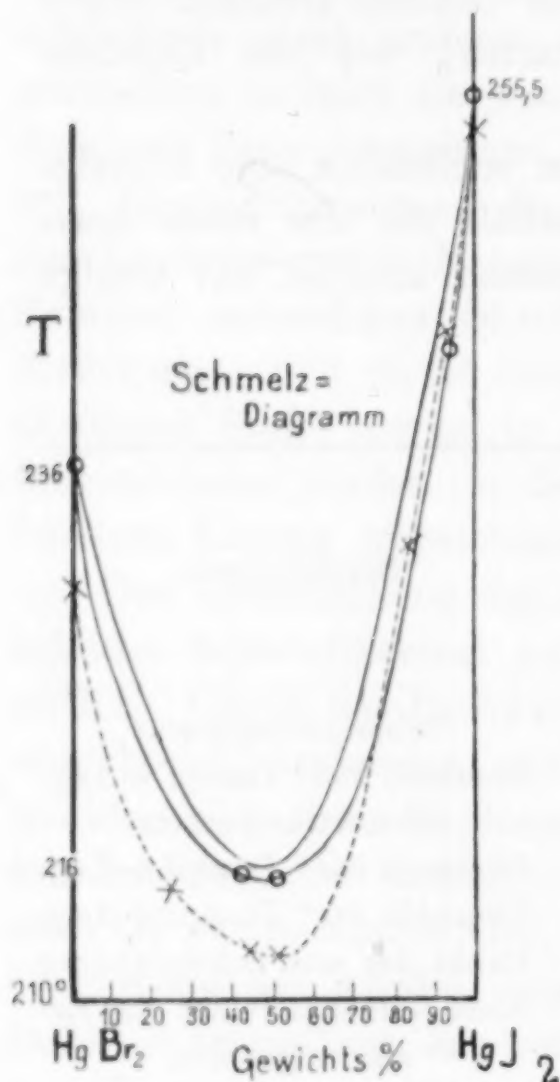


Fig. 24.

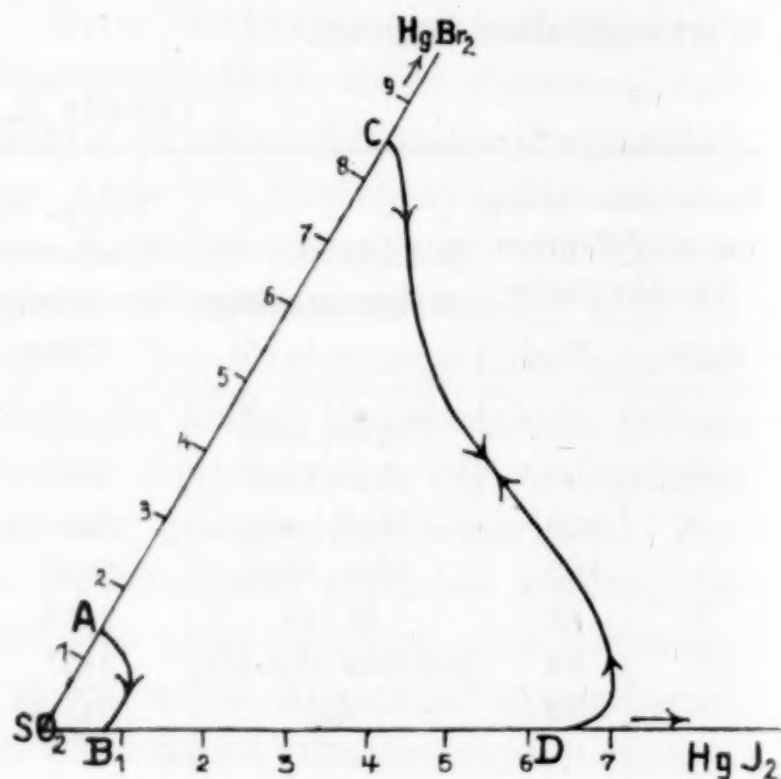


Fig. 25.

Entsprechend der im allgemeinen geringen Temperaturerniedrigung ist ein an SO_2 reicher Dampf (frühere fluide Phase) im Gleichgewicht mit einer SO_2 -armen Schmelze. Die Menge SO_2 in der Schmelze könnte aus der molekularen Schmelzpunktserniedrigung bestimmt werden, wenn die Schmelzwärmen der Quecksilberhalogenide bekannt wären. Die Zusammensetzung des Dampfes resp. der fluiden Phase kurz vor dem Erscheinen der Flüssigkeit kann in den Systemen $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2\text{—SO}_2\text{—HgJ}_2$ dadurch gefunden werden, daß man die Konzentrationen bestimmt, bis zu welchen alles HgBr_2 resp. HgJ_2 in der fluiden Phase in Lösung geht.

Es ergibt sich, daß bei 254° ca. 6.2% HgJ_2 in der fluiden Phase vorhanden sind und im System $\text{HgBr}_2\text{—SO}_2$ ca. 8.5% HgBr_2 . Zugleich geht aus den letzten sechs Daten der Tabelle 2 hervor, daß die Kurve, die die Zusammensetzungen der fluiden Phasen beim

ersten Erscheinen der Flüssigkeiten verbindet, ungefähr die Gestalt der Linie *CD* in Fig. 25 hat. Man sieht, was für ein gutes Lösungsmittel der auch natürlich vorkommende Mineralisator SO_2 -Gas bei höheren Temperaturen sein kann.

Die durch unsere Untersuchungen erhaltenen Diagramme sind somit für das betreffende Volumen (entsprechend Drucken, die nirgends sehr viel größer sind als der kritische Druck von SO_2) in vollständiger Übereinstimmung mit den theoretischen Ableitungen. Zu berücksichtigen ist die spezielle Form der Löslichkeitsfläche.

Es wurden nun eine Reihe Versuche unternommen, die zweiten kritischen Punkte zu bestimmen. Um den Druck zu erhöhen, wurde der Füllungsgrad der schwefligen Säure größer gewählt. Allein es zeigte sich, daß die Versuchsröhrchen auch bei bedeutend erhöhter Wandstärke dem größeren Drucke bei hohen Temperaturen nicht mehr standhielten, so daß vorläufig keine weiteren Resultate erzielt werden konnten. Immerhin zeigte sich bei Röhrchen, die bis nahe an die Schmelztemperatur standhielten, daß auch bei viel größeren Drucken (entsprechend einem Füllungsgrad von 0.6) im System SO_2 — HgBr_2 die Temperatur des Auftretens einer flüssigen Phase kaum erheblich niedriger sein kann. Die Löslichkeit des SO_2 in HgBr_2 kann somit vorerst mit Druck nur wenig zunehmen. Daß sie vom Druck abhängig ist, scheint aus einem Versuch mit wenig SO_2 (Füllungsgrad 0.2) hervorzugehen, bei dem die Schmelzung erst bei 231.3° statt 230° stattfand. Die zweiten kritischen Temperaturen gesättigter Lösungen (η) müssen also bei sehr hohen Drucken liegen.

Es wäre natürlich auch möglich, daß bei Temperaturen bis zum Schmelzpunkt von HgBr_2 resp. HgJ_2 die Löslichkeit von SO_2 überhaupt eine beschränkte ist.

Diagramme, wie sie Fig. 16 darstellt, würden dann fehlen, auch bei hohen Drucken wären sie von der Gestalt der Fig. 17.

Was die Umwandlung der gelben Modifikation in die rote betrifft, so wurden die Angaben von REINDERS (l. c.) bestätigt. Mischungen von der Zusammensetzung 92% HgJ_2 , 8% HgBr_2 zeigen erst nach einiger Zeit einzelne rote Punkte. Durch Zerreiben im Achatmörser gelingt aber die totale Überführung in die rote Modifikation. HgBr_2 -reichere Mischungen zeigten kein Umwandlungsintervall mehr.

Zu erwähnen ist noch, daß bei tiefen Temperaturen (unterhalb 0°) eine ganz erhebliche Menge SO_2 -Gas in mit HgBr_2 oder

HgJ_2 beschickte Röhrchen eingeleitet werden konnte, ohne daß vorerst flüssiges SO_2 auftrat. Die Farbe der Bodenkörper veränderte sich hierbei nicht. Vielleicht liegt eine Adsorptionsverbindung oder feste Lösung vor, vielleicht ist die Erscheinung zu vergleichen mit der Aufnahme von Kristallwasser in vielen Mineralien. Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß trat die flüssige Phase auf und blieb scheinbar auch beim darauffolgenden Abkühlen stabil. Die Erscheinung ist noch nicht weiter verfolgt worden.

Schließlich wollen wir noch mitteilen, daß die von A. SMITS¹ bei seiner neuen Theorie der Allotropie erwähnten Phänomene stets beobachtet werden konnten. Die Schmelzen sowohl, wie die festen Phasen von HgJ_2 und jodidreichen Mischkristallen sind bei höheren Temperaturen stets dunkel gefärbt.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Wichtigkeit der gasförmigen Mineralisatoren im Magma, wurden für ein einfaches ternäres „Magma“ dieser Art theoretisch die Diagramme abgeleitet. Es zeigte sich, daß die fluide Phase als eine Lösung der schwerflüchtigen Stoffe in gasförmigem A aufzufassen ist.

Neu untersucht wurden die binären Systeme $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2$, $\text{SO}_2\text{—HgJ}_2$, sowie das entsprechende ternäre System für ein konstantes Volumen.

In einer II. Mitteilung sollen einige weitere wichtige Typen besprochen werden. Vielleicht gelingt es auch, das System $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2\text{—HgJ}_2$ bei höheren Drucken experimentell zu bearbeiten.

Herrn Prof. Dr. G. BREDIG, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlich für das große Interesse, das er der Untersuchung stets entgegenbrachte, sowie für viele Ratschläge.

¹ A. SMITS, *Zeitschr. phys. Chem.* 76 (1911), 420 ff.

Zürich und Karlsruhe, *Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschulen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1912.

Über einen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungs- isothermen des Gels der Kieselsäure.

Von

R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON.

Mit 6 Figuren im Text.

Bekanntlich hat VAN BEMMELEN¹ bei seinen grundlegenden Untersuchungen über das Gel der Kieselsäure dadurch Dampfspannungskurven desselben erhalten, daß er Gelstücke bei gleichbleibender Temperatur in Exsikkatoren verwahrte, die mit Schwefelsäuren verschiedener Dampfspannung beschickt waren. Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Tension des im Gel vorhandenen Wassers und dem Dampfdruck des Schwefelsäurewassergemisches war der jedesmalige Wassergehalt des Gels durch eine einfache Wägung bekannt und somit ein Punkt im Druckkonzentrationsdiagramm ermittelt. Um eine Kurve von der Tension Null bis zur Tension des ebenen Wasserspiegels (ohne allzu große Lücken) aufzunehmen, war sehr viel Zeit erforderlich. Der im folgenden beschriebene „Vakuumapparat“ gestattet nun im allgemeinen eine Abkürzung des ganzen Verfahrens, vor allem aber schließt er einen etwa schädlichen Einfluß der Luft und ihrer Feuchtigkeit bei derartigen Untersuchungen aus. So ist es beispielsweise ausgeschlossen, bei Untersuchung der Alko-, Benzolgele usw. auf deren Dampfspannungsisothermen sich mit Erfolg der alten VAN BEMMELENSchen Arbeitsweise zu bedienen, denn die sofortige Aufnahme von Luftfeuchtigkeit durch die Gelsubstanz und die schnelle Verdunstung der leichtflüchtigen Imbibitionsmittel würde leicht erhebliche Fehler bedingen.

Wir geben zunächst eine Beschreibung des „Vakuumapparates“ und der Arbeitsweise mit demselben. Hieran werden sich dann die Ergebnisse von Untersuchungen anschließen, die nach dieser neuen Methode ausgeführt wurden.

¹ Z. anorg. Chem. 13 (1897), 239 ff.

I. Der Vakuumapparat.

Der mit dem Manometer m versehene Behälter¹ b (Fig. 1) nimmt die Gemische² auf, welche die Tension des Wassers, Alkohols, Benzols usw. bestimmen. Die Hochvakuumhähne h_1 , h_2 und h_3 der Firma E. Leybold, Köln, dienen der Reihe nach zur Absperrung

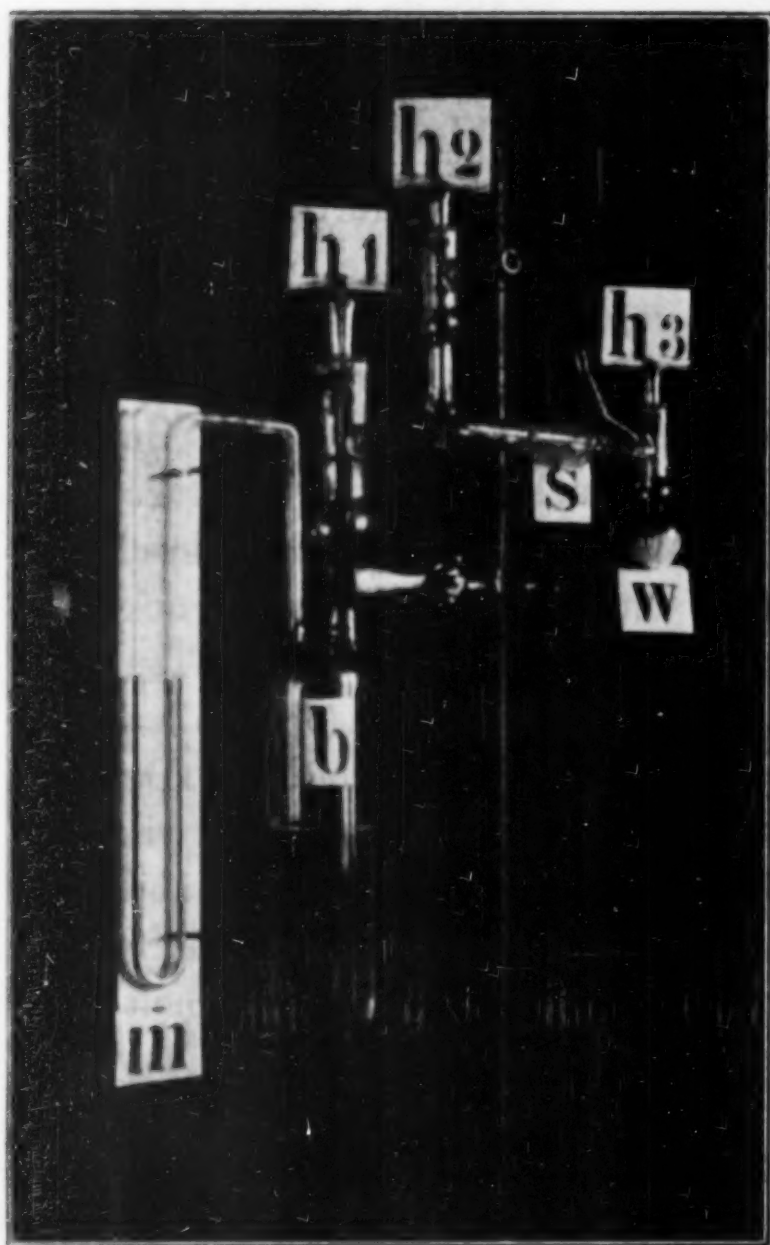


Fig. 1.

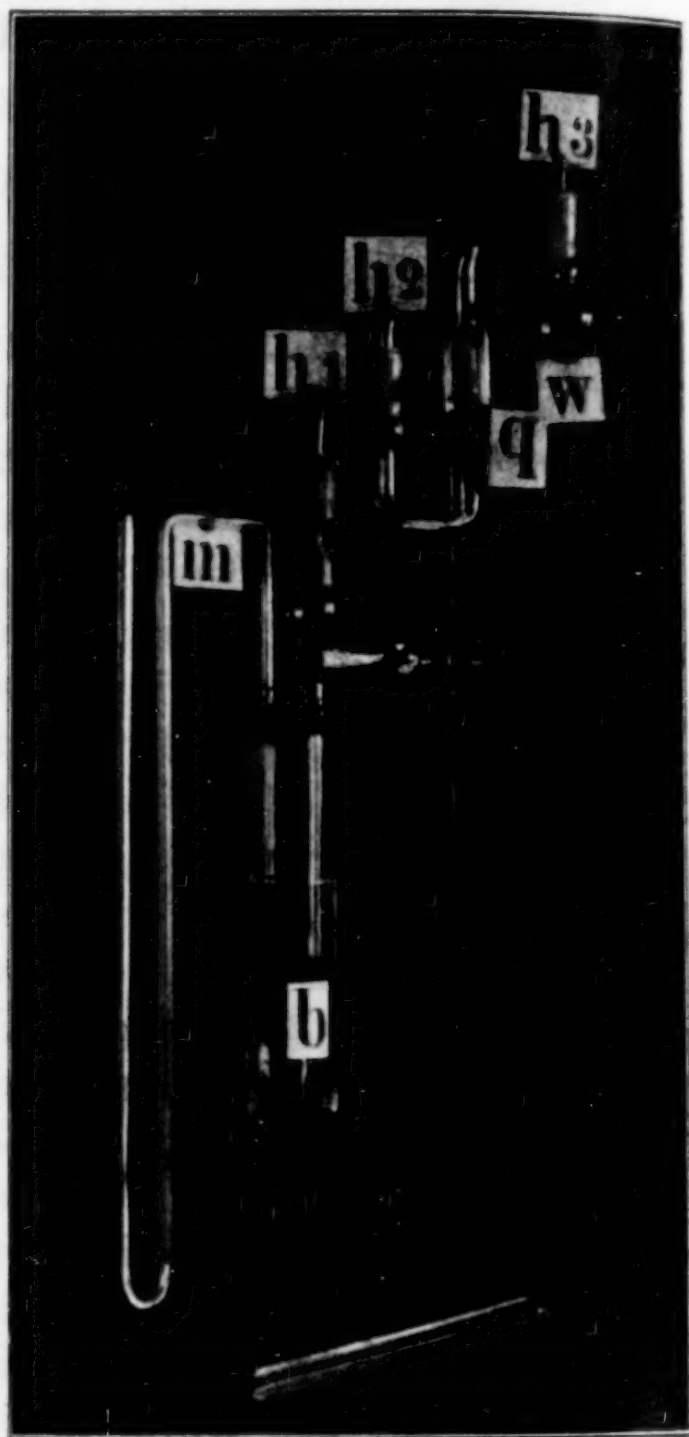


Fig. 2.

des Behälters b , des Weges zur Vakuumpumpe und des Wäagegefäßes w mit der Versuchssubstanz. Dieses ist seinerseits durch einen Normalschliff s der gleichen Firma mit dem Hauptteil des

¹ b faßt etwa 200 ccm Flüssigkeit.

² Verdünnte Schwefelsäuren für Hydrogele, Glycerin-Alkoholmischungen für Alkogeale, Benzol-Paraffinölmischungen für Benzolgele.

Apparates verbunden. Bei Alkoge- und Benzolgeluntersuchungen verwendet man den Apparat der Fig. 2, welcher statt des gewöhnlichen Normalschliffes s einen solchen für Quecksilberabschluß (q) besitzt, weil sonst ein Auseinanderlaufen des „Ramsayfettes“, mit welchem alle Hähne und Schliffe gedichtet werden müssen, eine Verunreinigung der Versuchssubstanz herbeiführen könnte. Auch der Hahn h_3 kann für solche Fälle zur Not mit Quecksilber abgeschlossen werden. Anderenfalls ist er nur an seiner oberen Hälfte sorgfältig einzufetten.

II. Arbeitsweise.

Als Beispiel für die Arbeitsweise mit dem beschriebenen Apparat sei die stufenweise Wiederentwässerung und Wiederwässerung eines Hydrogels angeführt.

A. *Bereitung der Versuchssubstanz.* Die Wägungen. Den am meisten interessierenden Teil der Gel-Dampfspannungskurven VAN BEMMELENS, die Strecke OO_1 , welche einer Entwässerung unter nahezu konstantem Dampfdruck entspricht und mit dem sogenannten „Umschlag“ des Gels einhergeht, kann man bekanntlich auch an schon einmal getrockneten und hierauf wiedergewässerten Gelen durch abermalige Entwässerung reproduzieren. Dies zum besseren Verständnis des Folgenden.

Ein über konzentrierter Schwefelsäure völlig getrocknetes Gel¹ von ca. $\frac{3}{4}$ g Gewicht wird im gewöhnlichen Exsikkator bereit gehalten. Hierauf werden mit dem Wägekölbchen w folgende Wägungen durchgeführt:

Gewicht des trock. Gels + absorb. Luft (5—2)	1.	Wägekölbchen + Luft	Gewicht des Fettes (2—1)
	2.	„ + Luft + Fett	
	3.	„ luftleer + Fett	Gewicht der Luft (2—3)
	4.	„ luftleer + Fett + SiO_2 -Gel	
	5.	„ + Luft + Fett + SiO_2 -Gel	Gew. des trock. u. luftfreien SiO_2 - Gels (4—3) Gew. der vom Gel ab- sorb. Luft (unter Be- rücksichtig. der Wäg. 2—3) (5—4)

Das Gel wird mittels einer Pinzette vor der 4. Wägung vorsichtig in das Wägekölbchen überführt. Man hat sehr darauf zu achten,

¹ Um das Gel leichter in das Wägekölbchen überführen zu können und gleichzeitig auch eine schnellere Einstellung des Tensionsgleichgewichtes zu ermöglichen, zerteilt man es vor der Trocknung in kleinere Stücke vom größten Durchmesser 3—4 mm.

daß hierbei vom Gel oder der Pinzette kein Fett mitgenommen wird. Der Glashahn h_3 muß während dieser Operation hängend aufbewahrt werden. Vor den Wägungen 3 und 4 ist das Wägekölbchen jedesmal an den Apparat anzuschließen, dessen Behälter b mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist.

Hierauf erfolgt das Evakuieren mittels der rotierenden Kapselpumpe nach Dr. GAEDE, das in Einzelheiten im folgenden beschrieben werden wird. Man läßt das Wägekölbchen, namentlich vor der 4. Wägung, geraume Zeit mit dem evakuierten Behälter b kommunizieren. Dann nimmt man das Kölbchen ab und entfernt das am Kernkonus des Normalschliffes s haftende Fett mit einem benzolgetränkten Läppchen (bzw. das Quecksilber am Schliff q der Fig. 2 mit einem feinen Haarpinsel). Nunmehr wird das Kölbchen hängend gewogen (Wägung 4 ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen). Vor der 5. Wägung wird vollkommen trockene Luft in das Kölbchen eingelassen, die man etwa vorher durch Schwefelsäure usw. streichen läßt.

B. Die Wiederentwässerung eines Hydrogels. Das Evakuieren. Nach Erledigung der fünf Wägungen wird die im Behälter b enthaltene konzentrierte Schwefelsäure durch eine Hebovorrichtung entfernt und nach zweifacher Ausspülung mit destilliertem Wasser durch solches ersetzt. Man schließt das Wägekölbchen an und evakuiert in folgender Weise: Die Hähne h_1 und h_2 werden geöffnet, h_3 bleibt geschlossen. h_2 besitzt den Ansatz für den Vakuumschlauch, welcher zur Pumpe führt. Man verbindet mit der Kapselpumpe und evakuiert, bis das Manometer m die Tension des reinen Wassers¹ zeigt. Jetzt wird h_2 geschlossen und die Verbindung zwischen w und b hergestellt. Darauf wird h_3 geschlossen und von neuem evakuiert (h_2 darf jedoch erst geöffnet werden, wenn man annehmen kann, daß der zwischen Pumpe und Vakuumapparat eingeschaltete Chlorcalciumturm luftleer ist, was man aus dem leichteren Gang der Kapselpumpe entnehmen darf). Die ganze Operation wird solange wiederholt, bis nach Herstellung der Kommunikation zwischen w und b die Quecksilbersäule im linken Schenkel nicht mehr ansteigt.

Die Wägungen werden täglich einmal vorgenommen und solange fortgesetzt, bis die Versuchssubstanz kein Wasser mehr aufnimmt.

¹ Alle diese Arbeiten werden im Göttinger Institut für anorganische Chemie in einem thermostatischen Raum von der Temperatur 15° C vorgenommen.

Dann beschickt man *b* sukzessive mit verdünnten Schwefelsäuren zunehmender Konzentration, deren stufenweise abnehmende Dampfspannung bekannt ist. Im übrigen verfährt man genau wie vorstehend. Das Manometer *m* muß jedesmal die berechnete Dampfspannung anzeigen. Der Versuch wird bis zur Dampfspannung Null (konzentrierte H_2SO_4) durchgeführt. Gewichtskonstanz wird angenommen, wenn die Wasserabgabe innerhalb eines Tages nur mehr etwa $\frac{1}{2} \text{ mg}^1$ beträgt.

Bei der Wiederwässerung werden in das Gefäß *b* Schwefelsäure-Wassermischungen von stufenweise zunehmender Dampfspannung gegeben, das Gel also nacheinander mit Dampfäumen immer höheren Druckes in Berührung gebracht. Im übrigen wird ebenso verfahren wie oben beschrieben. Zum Schlusse befindet sich das Gel wieder über reinem Wasser.

III. Resultate von vorläufigen Arbeiten, die mit dem Vakuumapparat durchgeführt wurden.

1. Entwässerung, Wiederentwässerung und Wiederwässerung von Hydrogelen der Kieselsäure.

In Fig. 3 sehen wir eine Entwässerungskurve des SiO_2 -Gels, die unter Verwendung des beschriebenen Apparates erhalten wurde.

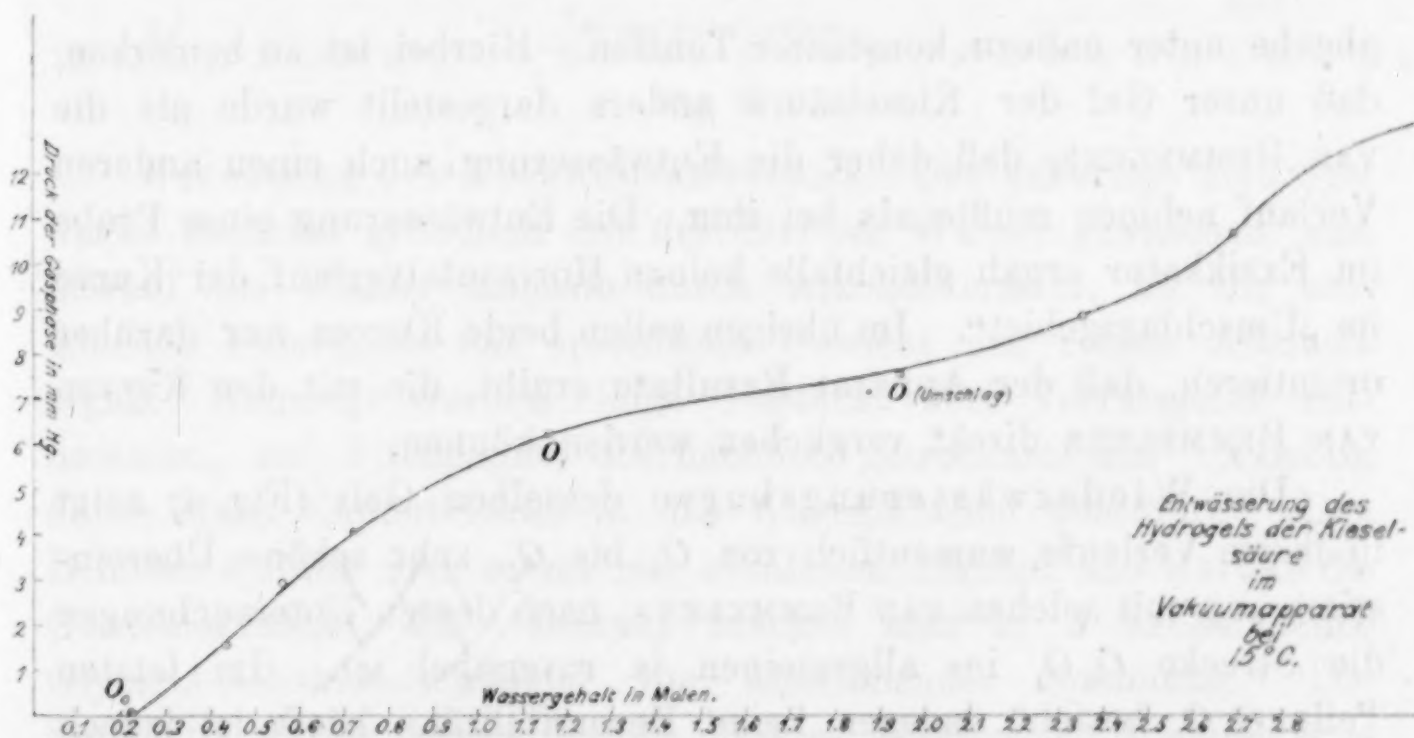


Fig. 3.

¹ VAN BEMMELEN sah im allgemeinen eine Abnahme von $\pm 1 \text{ mg}$ (ca. $\pm 0.01 \text{ Mol H}_2\text{O}$) als Zeichen für Gewichtskonstanz an. *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 241.

Ihr Verlauf ist namentlich im ersten und letzten Teil, was die Steigung der Tangenten anlangt, ähnlich wie bei den Kurven VAN BEMMELENS.¹ Der mittlere Teil, zwischen den Punkten OO_1 , bei dem das Wasser unter annähernd konstantem Druck abgegeben werden sollte, ist mehr der Abszisse zugeneigt als in VAN BEMMELENS Diagrammen. Immerhin erfolgt die Flüssigkeitsabgabe zwischen OO_1 unter sehr verlangsamt abfallender Spannung.

Für die Wiederentwässerungskurve eines festen, glasigen Gels (Fig. 4) gilt ein Gleiches; auch hier zwischen OO_1 keine Wasser-

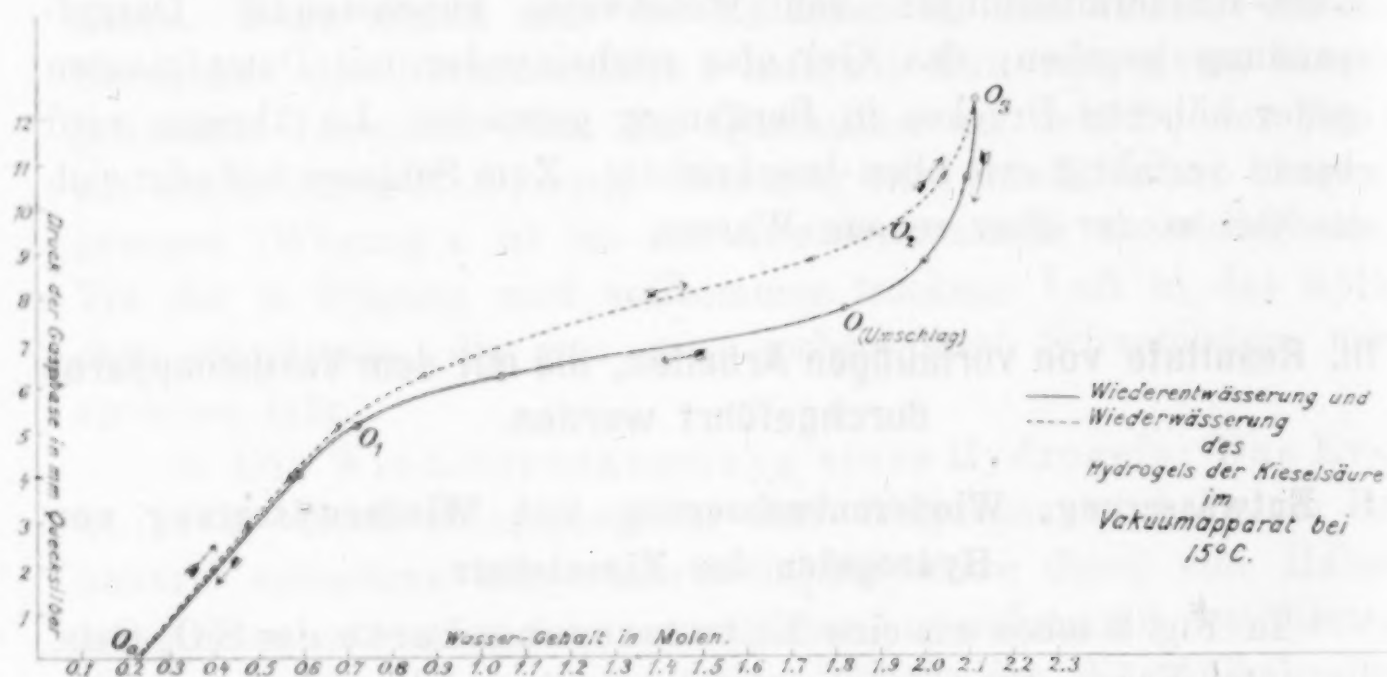


Fig. 4.

abgabe unter nahezu konstanter Tension. Hierbei ist zu bemerken, daß unser Gel der Kieselsäure anders dargestellt wurde als die VAN BEMMELENS, daß daher die Entwässerung auch einen anderen Verlauf nehmen mußte als bei ihm. Die Entwässerung einer Probe im Exsikkator ergab gleichfalls keinen Horizontalverlauf der Kurve im „Umschlagsgebiet“. Im übrigen sollen beide Kurven nur darüber orientieren, daß der Apparat Resultate ergibt, die mit den Kurven VAN BEMMELENS direkt verglichen werden können.

Die Wiederwässerungskurve desselben Gels (Fig. 4) zeigt in ihrem Verlaufe, namentlich von O_0 bis O_1 , sehr schöne Übereinstimmung mit solchen VAN BEMMELENS, nach dessen Untersuchungen die Strecke $O_0 O_1$ im allgemeinen ja reversibel ist. Im letzten Teile $O_2 O_3$ besteht dagegen keine Reversibilität. Diese ist jedoch auch nach VAN BEMMELEN auf $O_2 O_3$ nicht unbedingt vorhanden.²

¹ Das Verhältnis der Koordinatenmaße ist das gleiche wie bei VAN BEMMELENS Diagrammen.

² Vgl. u. a. Z. anorg. Chem. 13 (1897), 337 usw.

2. Entleerung, Füllung und Wiederentleerung der Hohlräume eines Alkogels der Kieselsäure.

Wie schon hervorgehoben, beruht die besondere Brauchbarkeit des „Vakuumpapparates“ darauf, daß er eine sehr genaue Prüfung der Alko-, Benzolgele usw. auf ihre Dampfspannungsisothermen gestattet. Wir geben im folgenden das Resultat einer solchen, in ihrer Art ganz neuen Untersuchung am Alkogel der Kieselsäure wieder.

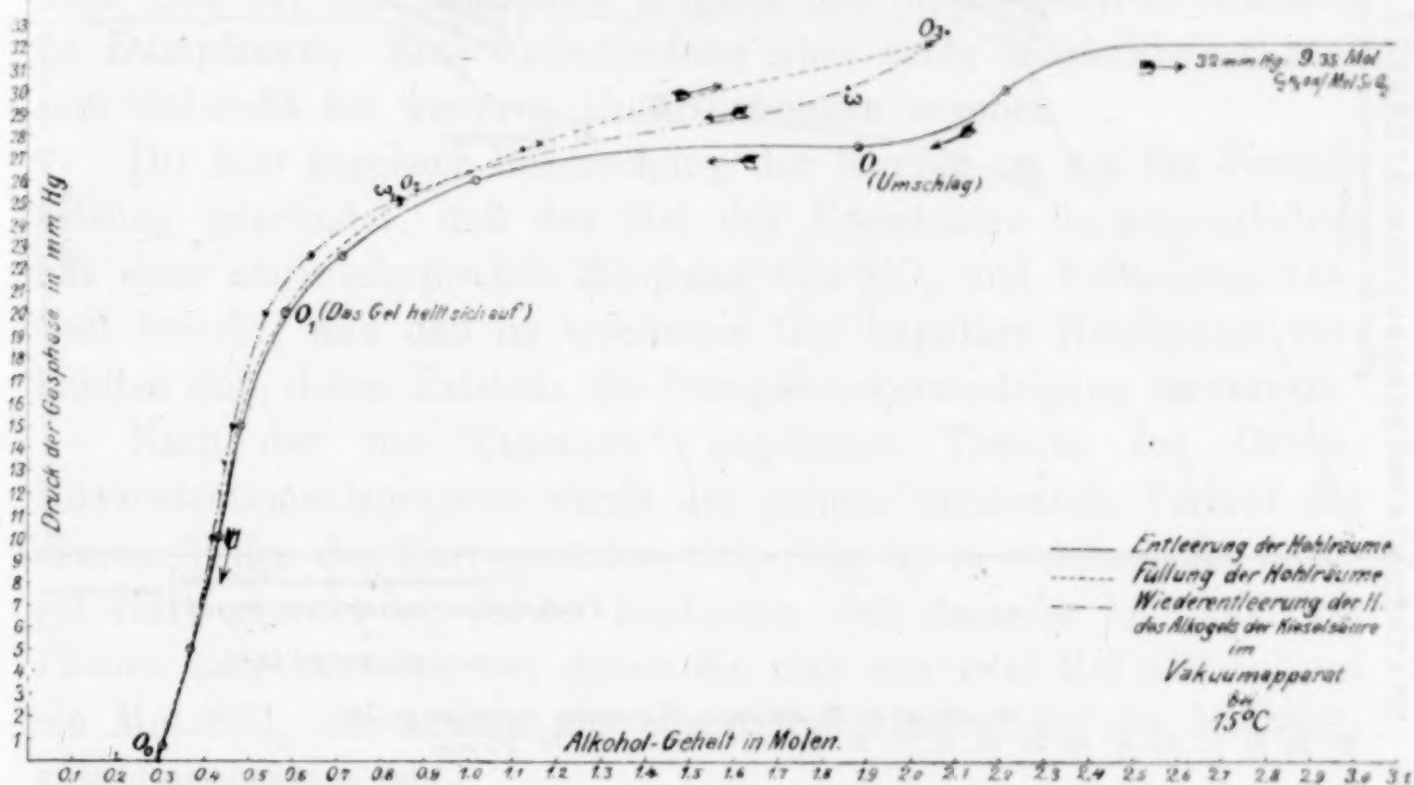


Fig. 5.

Bereitung der Versuchssubstanz. Das gallertige Hydrogel wurde zunächst gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, und hierauf das Wasser langsam durch Alkohol ersetzt, bis die umgebende Flüssigkeit das spezifische Gewicht des reinen Alkohols ergab. Nunmehr wurden einige Gelstücke dem Vorratsgefäß entnommen, auf Fließpapier oberflächlich getrocknet und vorsichtig durch einen Kupfertrichter in das Wägekölbchen überführt.¹ Den Behälter *b* füllte man zuerst mit absolutem Alkohol und wartete die Gewichtskonstanz ab. Hierauf brachte man in *b* nacheinander Glycerin-Alkoholmischungen von abnehmender Spannung. Die Spannung wurde diesmal durch direktes Ablesen am Manometer *m* ermittelt. Bei der Füllung der Hohlräume verfuhr man in um-

¹ Das anders geartete Gel (alkoholhaltige Kieselsäuregallerte) bedingt eine kleine Modifikation der Arbeitsweise (Wägungen!), die leicht zu ersehen sein wird.

gekehrter Folge. Die Wiederentleerung des Gels wurde wie oben bewirkt.

Die ausgezogene Kurve (Fig. 5) veranschaulicht den Gang der Entleerung der Hohlräume. Sie zeigt ein sehr deutliches „Umschlags“-gebiet zwischen OO_1 , welches eine Flüssigkeitsabgabe unter teilweise konstantem Druck aufweist. In O (27.5 mm Hg) beginnt der „Umschlag“ (das Opakwerden des Gels), in O_1 (20 mm Hg) sehen

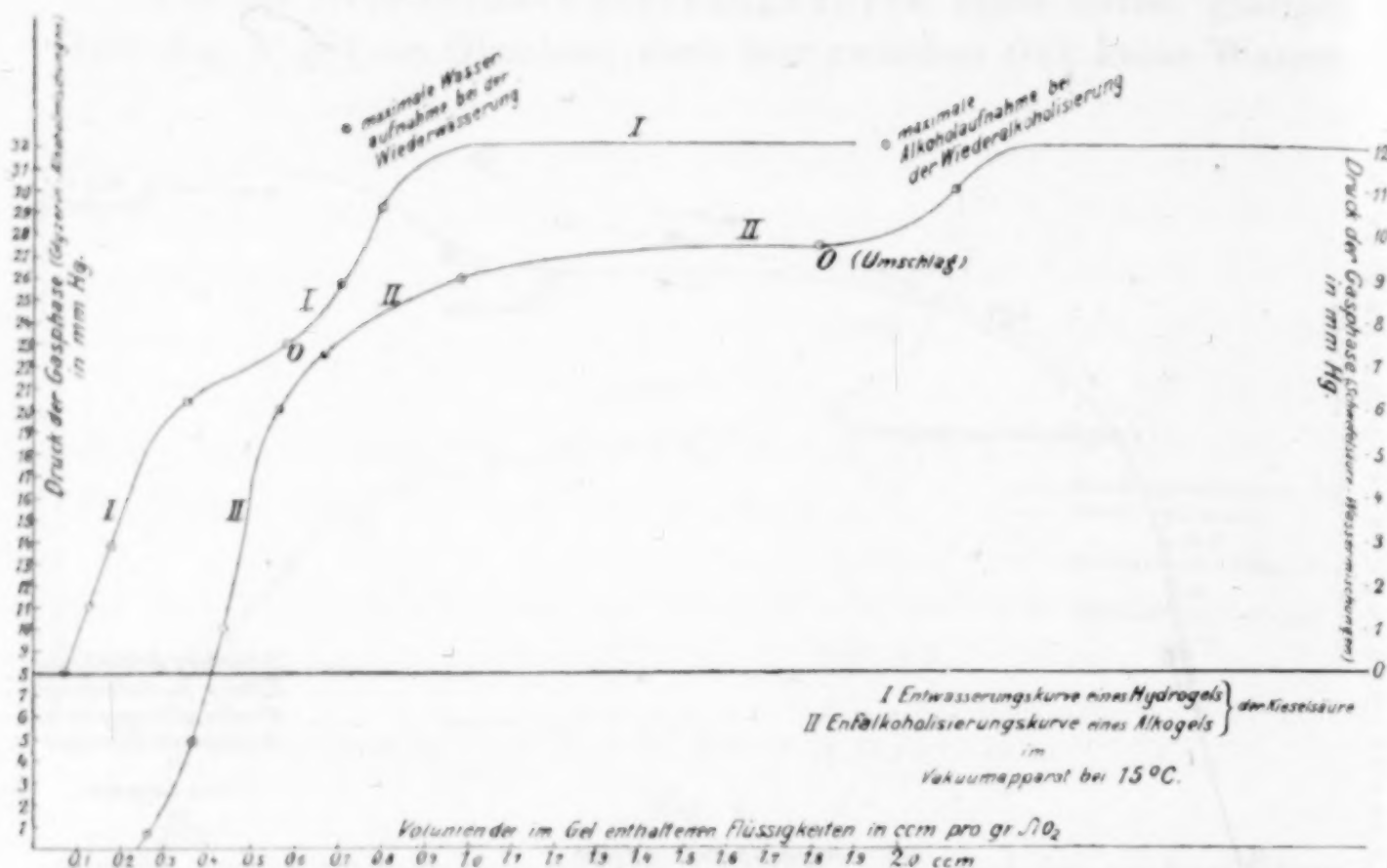


Fig. 6.

wir ihn beendet. Die Reversibilität des Teiles $O_0 O_1$ ist eine vollkommene, wie der Verlauf der „Füllungskurve“ zeigt. Auch diese besitzt einen Punkt deutlicher Trübung nämlich O_2 . Die Wiederentleerungskurve zeigt den „Umschlag“ bei höherem Druck (30 mm Hg) im Punkte ω und das Ende des „Umschlags“ in ω_1 . Daß ω nicht mit O zusammenfällt (analog wie in den Wiederentwässerungskurven VAN BEMMELENS) ist eine vielleicht rein zufällige Erscheinung. Eine Nachprüfung war in Anbetracht der langen Zeitdauer, welche die korrekte Aufnahme solcher Druckisothermen erfordert, bis jetzt noch nicht möglich.

Trägt man auf der Abszisse nicht die Mole intermizellare Flüssigkeit pro Mol SiO_2 auf, sondern die Volumina der aufgenommenen Flüssigkeit pro Gramm SiO_2 , so erhält man eine Kurve in der Art des Diagramms Fig. 6, welches die Kurve Fig. 3 mit der „Entalkoholisierungskurve“ (Fig. 5) zum Vergleich verbindet.

Wir entnehmen diesem Vergleich die wichtige Tatsache, daß die Entalkoholisierung zu einem Gel anderen Baues führt wie die Entwässerung. Die Substanzproben entstammten demselben Gelstück und besaßen nach den beiden Versuchen (wie sich auch bei der Wiederwässerung und Wiederalkoholisierung ergab) verschieden große Hohlräume, eine Tatsache, die sich nur auf einen Einfluß der intermizellaren Flüssigkeit gründen kann. Die Wandlung des Hohlraumsystems (im Alkogel) kann natürlich gleich bei der allmählichen Verdrängung des Wassers durch Alkohol vorsichgegangen sein oder auch erst bei der langsamen Abgabe des intermizellaren Alkohols im Dampfraum. Eine Entscheidung über beide Möglichkeiten wird sich vielleicht bei weiteren Untersuchungen ergeben.

Die hier gegebene Besprechung der Kurven ist auf die Voraussetzung gegründet, daß das Gel der Kieselsäure im wesentlichen aus einer amikroskopischen Mischung von SiO_2 und Flüssigkeit bzw. Luft besteht, und daß im trockenen Gel kapillare Hohlräume vorhanden sind, deren Existenz die Dampfdruckerniedrigung hervorruft.¹

Nach der von TAMMANN² gegebenen Theorie der Druck-Konzentrationsdiagramme würde der nahezu horizontale Verlauf des oberen Teiles des Kurvenstückes OO_1 (Fig. 5), in welchem das Alkogel stark getrübt ist, darauf hindeuten, daß dasselbe hier aus zwei Phasen aufgebaut ist, von denen die eine aus zwei Mol Alkohol auf ein Mol SiO_2 , die andere aus einem Mol Alkohol auf ein Mol SiO_2 zusammengesetzt ist.

Eine Entscheidung zwischen beiden Theorien kann erst die weitere Verfolgung des Gegenstandes bringen.

¹ Vgl. *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 356.

² *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 375.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1912.

Über die Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate.

Von

OTTO MULERT.

Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

Über die Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate liegt bisher nur ein sehr lückenhaftes und unsicheres Beobachtungsmaterial vor. Diese Lücke ist um so auffälliger, als gerade diese Stoffe in der Natur so ungeheuer weit und zahlreich verbreitet sind.

Ganz unbekannt ist uns bisher noch die Bildungswärme selbst der einfachsten Silikate; nur ein einziges Mal ist hier, nämlich von LE CHATELIER¹ eine eingehendere Untersuchung ausgeführt worden, indem die Bildungswärmen der Metasilikate von Ca, Fe, Mn bestimmt wurden. Doch sind seine Resultate mit großer Unsicherheit behaftet; denn da er sich die Silikate unter Mithilfe der Verbrennung einer bestimmten Menge Kohle aus den betreffenden Metalloxyden und Quarz bilden ließ, so entfiel nur ein geringer Bruchteil der gesamten Wärmetönung auf die Bildungswärme der Silikate; im günstigsten Falle d. h. bei der Bildung des Calciumsilikates betrug sie nur etwa 7⁰/₀.

Daß wir über diese Stoffe, die doch die Hauptbestandteile der gesteinsbildenden Mineralien bilden, auf diesem Gebiete so wenig orientiert sind, liegt wohl vor allem darin, daß genauere thermochemische Untersuchungen der Silikate nur mittels Flußsäure ausgeführt werden können; dadurch tritt aber gleich von vornherein eine erhebliche Komplikation im ganzen Versuchsverfahren ein.

Ein weiteres Moment, das eine eingehendere Untersuchung dieses Gebietes durchaus erwünscht erscheinen ließ, lieferten die von J. THOMSEN² ausgeführten kalorimetrischen Untersuchungen über das Verhalten der Kieselsäure gegenüber überschüssiger Flußsäure.

¹ *Compt. rend.* 120 (1895).

² THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* Bd. 2.

THOMSEN gelangt nämlich dabei zu dem Resultat, daß die Reaktion zwischen Kieselsäure und Flußsäure erst nach Aufnahme des achten Moleküls HF durch die Kieselsäure ihr Ende erreicht, ein Resultat, das dem sonstigen Verhalten der Flußsäure und der Kieselflußsäure in keiner Weise gerecht wird.

Hierüber Aufklärung zu schaffen und die oben erwähnte Lücke nach Möglichkeit zu füllen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Versuchsverfahren.

Die kalorimetrischen Messungen wurden meist mit einer 20%igen Flußsäure ausgeführt. Als Reservoir für sie diente ein ca. 12 kg Säure fassender Kasten aus Ebonit, aus dem die Säure mittels einer Wasserstrahlpumpe abgehebert wurde.

Die Titration der Flußsäure wurde mit kohlensäurefreier Kalilauge ausgeführt. Als Indikator diente Phenolphthalein; je zwei Titrationen wichen in der Regel nicht mehr als 0.05% voneinander ab. Zu einer kalorimetrischen Bestimmung wurden stets ca. 470 ccm Flußsäure verwandt, die auf $\frac{1}{100}$ g genau abgewogen wurden. Zu ihrer Aufnahme diente ein zylindrisches Platingefäß von W. C. HERAEUS; seine Höhe betrug 130 mm, der innere Durchmesser 70 mm und die Wandstärke $\frac{1}{10}$ mm. Während einer Messung stand das Pt-Gefäß auf Korkspitzen in einem Mantel von poliertem Zinkblech, dieser in einem Wassermantel von ca. 30 l Inhalt. Nach oben war das Kalorimeter durch einen polierten Metalldeckel verschlossen, der mit verschiedenen Öffnungen zur Einführung des Thermometers, der zu untersuchenden Substanz, sowie des Rührers versehen war. Das Ganze war noch allseitig mit einer dicken Filzschicht umgeben. Als Rührer diente im inneren Kalorimeter ein ringförmiger Vertikalrührer aus Platin von ca. 8 cm Hubhöhe. Ebenso wurde auch der Inhalt des Wassermantels während der Versuche durch einen Vertikalrührer gleichmäßig durchgerührt, beide Rührer wurden von einer Achse aus durch einen Elektromotor betrieben.

Die Temperatur wurde im Platinkalorimeter mit einem in $\frac{1}{100}^{\circ}$ geteilten Beckmannthermometer bestimmt, das zum Schutz gegen die Flußsäure an seinem unteren Ende mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen war. Doch zeigte sich bald, daß, trotzdem die Schicht vor jedem Versuch erneuert wurde, ein vollständig ausreichender Schutz hierdurch nicht zu erzielen war, zumal auch schon geringe seitliche Schwankungen des Rührers genügten, um

die Paraffinschicht zu verletzen. Das Thermometer wurde daher mit einer hinreichend langen, eng anschließenden Platinhülse umgeben. Der geringe Zwischenraum von Thermometer und Hülse wurde mit Quecksilber ausgefüllt. Wie GUNTZ¹ nachwies, bedürfen die Angaben eines derartig geschützten Thermometers keinerlei Korrektur. An ihrem oberen Ende war die Platinhülse des Thermometers mit Marineleim befestigt.

Der Temperaturanstieg betrug selten mehr als 1°; die Ablesungen geschahen mittels eines ca. 12fach vergrößernden Fernrohres auf 0.003° genau.

Die Thermometerskala wurde von einer ca. 2 m entfernten 100 kerzigen Wolframlampe beleuchtet, deren ohnehin geringe Wärmestrahlung durch einen zwischengeschalteten Wassertrog vollkommen absorbiert wurde.

Bei den Versuchen tauchte das Thermometer ca. 4 cm in die Flußsäurelösung ein. Die bei einem Wechsel der Zimmertemperatur eintretenden Änderungen in den Angaben des Beckmannthermometers sind nach den Versuchen von H. SCHIMPF² zu vernachlässigen, solange die Änderungen der Zimmertemperatur während eines Versuches 0.5° nicht überschreiten. Diese Bedingung war aber bei allen Versuchen durchaus erfüllt.

Seitlich vom Thermometer befand sich ein elektrisch betriebener Klopfer, der ein Festhaften des Quecksilbers in der engen Kapillare verhinderte.

Das Einbringen der jeweils zu untersuchenden Substanz geschah meist in einer kleinen Papierhülse, die vor dem Versuch ca. 1/2 Stunde lang im Trockenschrank auf 120° erhitzt worden war. Durch die vom Rührer hervorgerufene Strömung wurde diese sofort in die Tiefe gerissen. Eine merkliche Wärmetönung wurde, wie ein blinder Versuch lehrte, durch die Hülse allein nicht hervorgerufen.

Hygroskopische Substanzen wurden in diesen Hüllen in kleinen gut schließenden Wägegläschen abgewogen und bis unmittelbar vor der Messung im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

War die Substanz wasserfrei, so wurde sie vor dem Versuch ca. 1 Stunde im Trockenschrank auf 120° erhitzt. Meistens genügten 0.5—1 g Substanz, um einen Temperaturanstieg von ca. 1° hervorgerufen.

¹ *Ann. de Chim. et de Phys.* 6 (1884), 3.

² *Z. phys. Chem.* 71.

Die Messungen wurden in der Regel bei 17—18° C ausgeführt und zwar so, daß auch nach beendeter Reaktion gewöhnlich noch ein geringer Temperaturanstieg vorhanden war. Ein und dieselbe Flußsäuremenge wurde nie mehr als zweimal zur Messung verwandt.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich nun verhältnismäßig einfach: Hatte sich im Inneren des Kalorimeters nach Einbringen der Flußsäure der regelmäßige Temperaturgang eingestellt, so wurden zunächst zur Ermittlung der sogenannten Vorperiode ca. 5 Minuten lang alle 20 Sekunden die Temperaturen am Thermometer abgelesen; hierauf wurde die zu untersuchende Substanz eingebracht, und mit dem Ablesen fortgefahren. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ablesungen noch ca. 10 Minuten lang fortgesetzt, um auch für die Nachperiode die nötigen Daten zu gewinnen.

Die Ermittlung des wahren Temperaturanstieges geschah sowohl nach der graphischen Interpolationsmethode, als auch nach der MÜLLER-PFAUNDLERSchen Formel. Die Abweichungen zwischen zwei solchen Werten betrugen selten mehr als 1‰.

Ist ΔT der berechnete Temperaturanstieg, so ist die gesamte durch die Reaktion entwickelte Wärmemenge:

$$W = \Delta T \cdot (g s + w).$$

Hierin ist g das Gewicht der angewandten Flußsäure, s die spezifische Wärme der Flußsäure und w der Wasserwert des gesamten Kalorimeters.

Die Genauigkeit der Versuchsmethode ist in erster Linie abhängig von der Lösungsdauer des jeweils zu untersuchenden Stoffes. Beträgt diese nur wenige Minuten, so würden sich etwa folgende Werte für die maximalen möglichen Fehler ergeben:

Ablesungsfehler	ca. 0.3‰
Wägungsfehler	ca. 0.1‰
Fehler in der Ermittlung von ΔT .	ca. 0.3‰
zusammen:	ca. 0.7‰

Bei Perioden mit einer Lösungsdauer von mehr als 20 Minuten hängt die Genauigkeit fast ausschließlich von der Ermittlung des wahren Temperaturanstieges ab, die dann allerdings mit einem Fehler bis zu ca. 2‰ behaftet sein kann.

Als Wärmeeinheit ist in den nachfolgenden Untersuchungen die Grammkalorie (kal) angenommen; in den Rechnungen ist sie meist durch die Kilogrammkalorie (Kal) ersetzt.

Die spezifische Wärme der Flußsäure.

Zur genauen Berechnung der im folgenden zu bestimmenden Lösungswärmen war es zunächst erforderlich, die spezifische Wärme der Flußsäure zu bestimmen. Hierzu wurde die elektrische Methode gewählt, die unter den obwaltenden Umständen am leichtesten durchführbar erschien. Denn es brauchte nur die Erwärmung des ganzen Kalorimeters durch eine bestimmte elektrische Energiemenge gemessen zu werden, indem es einmal mit reinem Wasser und sodann mit der betreffenden Flußsäurelösung gefüllt war.

Zur Erzeugung der elektrischen Energie diente eine 70 Volt-Batterie, die genügende Kapazität besaß, um störende Stromschwankungen nicht aufkommen zu lassen. Die Energieentwicklung geschah im Kalorimeter in einem mit Guttapercha isolierten 1 mm starken Konstantendraht, der nach außen zu durch angelötete Kupferdrähte fortgeführt wurde. Der Strom wurde bei jedem Versuch 2 Minuten lang geschlossen bei ca. 3 Amp. Stärke.

Der Widerstand der Konstantanspirale wurde vor und nach jeder Messung im Wasser des Kalorimeters beziehungsweise in der Flußsäure durch Vergleich mit einem Normalwiderstand mittels der WHEATSTONESchen Brücke bestimmt. Die Abweichungen zwischen je zwei solchen Messungen betrugen in Maximo 0.06%.

Zur Bestimmung der durch den elektrischen Strom entwickelten Wärmemenge wurde während des Stromschlusses die Spannung an den Enden des Konstantendrahtes gemessen, mit einer Genauigkeit von ca. 0.02%.

Die durch den elektrischen Strom entwickelte Wärmemenge W berechnet sich dann aus der Spannung E an den Enden des Konstantendrahtes von w Ohm und der Zeit t in Sekunden, während welcher der Strom geschlossen war, nach der Formel:

$$W = E^2 / w \cdot 0.2387 \cdot t.$$

Die geringen Spannungsschwankungen während eines Versuches waren zu vernachlässigen, zumal sie sich größtenteils kompensierten; im Höchsthalle betrugen sie 0.01%. Die Ermittlung des wahren Temperaturanstieges geschah in der oben beschriebenen Weise.

Wird nun obige Wärmemenge im Kalorimeter erzeugt, indem es einmal mit reinem Wasser und sodann mit der betreffenden Flußsäuremenge gefüllt ist, so erhalten wir folgende zwei Gleichungen:

$$\text{I. für H}_2\text{O: } W_1 = g_1 \cdot \Delta T_1 \cdot s_1 + m \cdot \Delta T_1;$$

$$\text{II. „ HF: } W_2 = g_2 \cdot \Delta T_2 \cdot s_2 + m \cdot \Delta T_2.$$

Darin bedeuten g_1 und g_2 die angewandten Flüssigkeitsmengen, ΔT_1 und ΔT_2 die verursachten Temperaturanstiege, s_1 und s_2 die spezifischen Wärmen des Wassers und der Flußsäurelösung, und m den Wasserwert des gesamten Kalorimeters. Ermitteln wir diesen aus der ersten Gleichung und setzen ihn in die untere ein, so können wir die spezifische Wärme der betreffenden Flußsäure berechnen. Der Wasserwert des Kalorimeters betrug 6.5 kal.

Für die spezifische Wärme einer 20%igen Flußsäure ergaben sich nach dieser Methode die Werte:

0.844

0.838

0.841

woraus als Mittelwert 0.841 resultiert.

Später wurden diese Versuche wiederholt, indem als Isolationsmittel für den Konstantendraht statt der Guttaperchahülle ein dünner mit Asphaltlack überstrichener Emailleüberzug benutzt wurde; auf diese Weise erfolgte die Wärmeabgabe des Drahtes beim Stromdurchgang erheblich schneller als im ersteren Fall, so daß auch der Widerstand des Drahtes währenddessen geringeren Schwankungen unterworfen war.

Der bei diesen Versuchen für die spezifische Wärme einer 20%igen Flußsäure erhaltene Wert betrug 0.837, stimmt also innerhalb der Versuchsfehler mit den ersteren überein. In den Rechnungen ist für die spezifische Wärme einer 20%igen Flußsäure der Wert 0.840 angenommen.

Im Anschluß hieran wurde noch die spezifische Wärme der Flußsäure in Abhängigkeit von der Konzentration der Säure untersucht.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

Tabelle 1.
Spezifische Wärme der Flußsäure.

Gew.-% HF	Äquiv.-% HF	Spez. Wärme
5.00	0.25	0.947
7.51	0.37	0.925
13.26	0.61	0.875
20.00	1.00	0.840
25.92	1.29	0.798

Graphisch sind die für verschiedene HF-Lösungen gefundenen Werte der spezifischen Wärmen zusammen mit denen von HCl, HNO₃ und H₂SO₄ in Fig. 1 wiedergegeben.

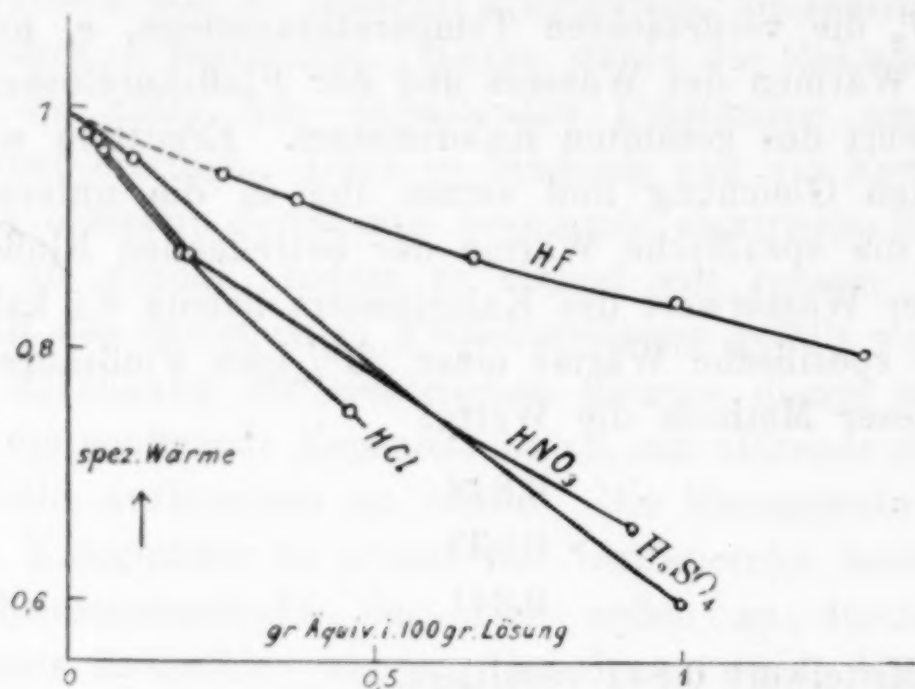


Fig. 1.

Wir sehen, daß die spezifische Wärme der Flußsäure besonders bei höheren Konzentrationen ganz erheblich größere Werte annimmt, als die der anderen Säuren. Wir können hiernach auf Grund von TAMMANN¹ Theorie der konzentrierten Lösungen annehmen, daß die Binnendruckserhöhung der Flußsäure geringer ist, als die der übrigen Mineralsäuren.

Das thermochemische Verhalten der Kieselsäure zur Flußsäure.

Wie TAMMANN² auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen zeigte, gelangen amorphe Kieselsäure und Bergkristall in Flußsäure aufgelöst in ein und denselben Zustand. Löst man also kristallisierte, amorphe und hydratische Kieselsäure in Flußsäure auf und beobachtet die zugehörigen Wärmetönungen, so ergeben sich aus deren Differenzen die Kristallisations- und die Hydratationswärme der Kieselsäure.

1. Kristallisiertes Kieselsäureanhydrid (Quarz).

Feinst gepulverter Quarz, der durch 17 stündiges Mahlen in einer Achatmühle erhalten war, wurde von rauchender ca. 40%iger

¹ TAMMANN, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

² TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen.

Flußsäure in ca. 5 Minuten glatt gelöst. Dagegen fand bei Verwendung von 20%iger Flußsäure nur noch im ersten Augenblick eine etwas stärkere Einwirkung der Flußsäure statt, während die völlige Auflösung erst nach mehreren Stunden erreicht wurde. Durch Zusatz anderer Säuren, wie Salz- bzw. Salpetersäure wurde keinerlei Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit herbeigeführt.

Eine etwas stärkere Einwirkung der HF ergab sich bei Verwendung von heißer Flußsäure; so löste eine im Wasserbade auf 100° erhitzte Flußsäure in der gleichen Zeit ca. 10% mehr vom gepulverten Quarz auf, als bei Zimmertemperatur.

Um nun ein noch feineres Quarzpulver zu erhalten, wurde gemahlener Quarz der Meißener Porzellanfabrik einem Schlemmprozeß unterworfen. Doch zeigte sich bald, daß nur ein äußerst weit getriebener Schlemmprozeß ein Material lieferte, das sich schnell genug auflöste. Das aufgeschlemmte Quarzpulver blieb daher ca. 15 Stunden lang stehen, ehe die obersten Partien abgegossen wurden. Auf diese Weise wurde von 1 kg des Ausgangspulvers ca. 1 g außerordentlich feinen Quarzpulvers erhalten. Daß dieses Schlemmprodukt in der Tat zu ca. 99% aus Quarz bestand, folgt aus der Tatsache, daß es mit Flußsäure abgeraucht einen Rückstand von 1.1% ergab.

Die hiermit vorgenommenen Lösungsversuche ergaben, daß dieses Pulver in ca. 30 Minuten von der 20%igen Flußsäure gelöst wurde. Infolgedessen ist allerdings eine solche Messung nur auf höchstens 2% genau.

Die beobachtete Wärmetönung ergab auf 1 g-Mol., SiO_2 d. h. 60.3 g umgerechnet: 29.93 Kal.

2. Geschmolzenes Kieselsäureanhydrid.

Erheblich leichter durchführbar waren die Lösungsversuche mit der amorphen wasserfreien Kieselsäure, die als sogenanntes Quarzglaspulver untersucht wurde.

Wurde dieses in einer Achatreibschale 3—4 Stunden lang gepulvert, so wurde es von 20%iger Flußsäure in ca. 17 Minuten vollkommen gelöst.

Beistehende Kurven geben den Temperaturanstieg wieder, wie er durch die Auflösung des kristallisierten, wie des geschmolzenen Kieselsäureanhydrids hervorgerufen wird (Fig. 2).

Die von TAMMANN¹ für verschiedene Silikate gefundene Regel,

¹ l. c.

daß die Lösungsdauer des kristallisierten stets erheblich größer ist als die des amorphen, ist auch hier bestätigt. Denn wie der steilere Aufstieg der für das geschmolzene Kieselsäureanhydrid gezeichneten Kurve zeigt, ist die Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit und damit auch die Auflösungsgeschwindigkeit beim amorphen SiO_2 doch noch größer als beim kristallisierten, trotzdem die Oberfläche des amorphen kleiner war als die des kristallisierten SiO_2 .

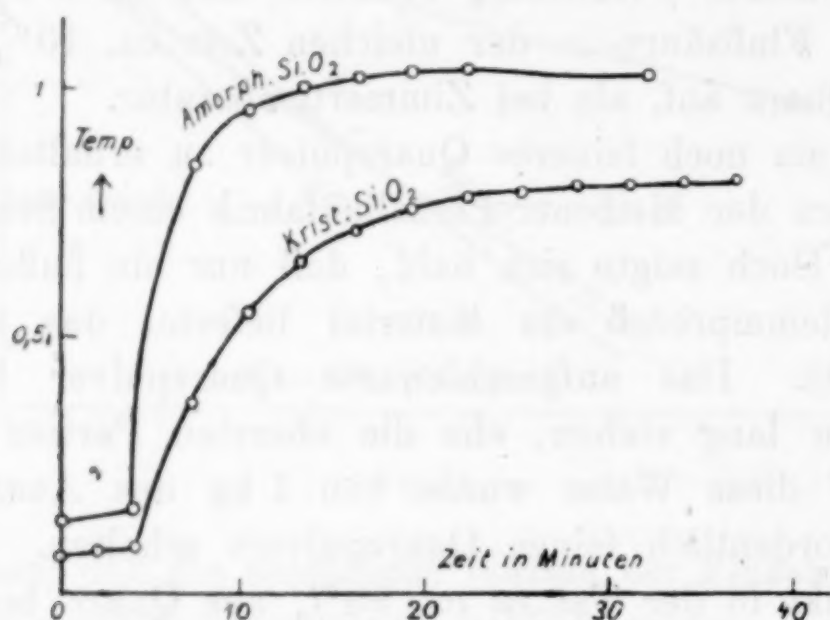


Fig. 2.

Es wurde zweimal die Lösungswärme des Quarzglasess bestimmt; dabei ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle 2.

Angew. Menge	Temperaturanst.	Wasserw. des Kalor.	Lösungsw. pro g-Mol.
0.6682	0.868	402.36	32.03
1.5130	1.562	420.29	32.25

Als Mittelwert für die Lösungswärme eines Grammols des amorphen Quarzes in 20%iger Fluorwasserstoffsäure erhalten wir hieraus 32.14 ± 0.105 Kal.

Nun wurde die Lösungswärme des kristallisierten Kieselsäureanhydrids zu 29.93 Kal pro 1 Mol SiO_2 gefunden; somit ergibt sich die Kristallisationswärme des Quarzes nach folgender Gleichung:

$$\text{SiO}_2 (\text{amorph}) = \text{SiO}_2 (\text{krist.}) + 2.21 \text{ Kal.}$$

Würde also amorpher Quarz momentan, d. h. adiabatisch kristallisieren, so würde sich bei einer spezifischen Wärme des Quarzes von 0.2 ein Temperaturanstieg von 220° ergeben. Erfahrungsgemäß

ist nun aber die Kristallisationsgeschwindigkeit der Kieselsäure außerordentlich gering, so daß durch Kristallisation von amorphem Kieselsäureanhydrid wohl kaum jemals eine merkliche Temperatursteigerung eintreten kann.

3. Hydratische Kieselsäure.

Das Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen bildete ein Kieselsäurehydrat, das bei gewöhnlicher Temperatur einen Wassergehalt von ca. 22% besaß. Von 20%iger Flußsäure wurde dies Hydrat fast momentan gelöst. Um den Einfluß des Wassergehaltes auf die Lösungswärme zu bestimmen, wurde eine Reihe von Lösungsversuchen mit verschiedenen stark entwässerten Proben des Kieselsäurehydrats durchgeführt.

Die Entwässerung erfolgte bis zu einem Wassergehalt von 5.2% in Exsikkatoren über Schwefelsäure. Die Darstellung der Kieselsäure mit geringerem Wassergehalt erfolgte durch längeres Erhitzen auf konstante Temperatur, und zwar so, daß das Kieselsäurehydrat zunächst im Trockenschrank bis auf ca. 5% H_2O entwässert wurde und alsdann in einem Gasofen 5—6 Stunden lang auf die gewünschte höhere Temperatur gebracht wurde.

Die Kieselsäure wurde in dieser Weise bis herab zu einem Wassergehalt von 0.16% untersucht. Die Lösungswärme des völlig entwässerten Kieselsäurehydrats konnte nicht direkt bestimmt werden, da die Kieselsäure sich nach einer Entwässerung über 0.16% H_2O hinaus derartig langsam in 20%iger HF löste, daß eine kalorimetrische Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Dieser Übergang der Kieselsäure in die schwer lösliche Form ging, wie die Messungen ergaben, vor sich, sobald die Entwässerungstemperatur über 1050° gesteigert wurde.

Um endlich festzustellen, ob bei sehr hohem (mehr als 22%) Wassergehalt der Kieselsäure noch eine Änderung in der Lösungswärme eintrat, wurden einige Lösungsversuche mit einem Kieselsäuregel von 86.01% H_2O ausgeführt.

Die gesamten Resultate dieser und der vorstehenden Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die graphische Darstellung dieser Resultate ergibt die Kurve in Fig. 3.

Auf den Wassergehalt Null extrapoliert, trifft die Kurve auf den Wert für die Lösungswärme des geschmolzenen Kieselsäure-

Tabelle 3.
 $\text{SiO}_2 + \text{aq.}; n\text{HF.}$

Angew. Meng. hydr. SiO_2 in g	Gew.-% H_2O	Wasserw. des Kalor. in kal	Temperatur- anstieg	Entwässe- rungs- temp. °C	Lösungsw. in Kal pro g-Mol. SiO_2 anhydr.
3.0570	86.01	420.86	0.558	—	33.55
1.6376	44.62	423.46	1.211	—	33.99
1.3170	34.60	424.56	1.115	—	33.65
0.9700	22.34	394.75	1.067	—	33.72
1.1572	22.12	394.41	1.275	—	33.64
0.7950	22.11	420.02	0.825	—	33.74
0.5382	10.80	407.81	0.663	—	33.96
0.5242			0.643		33.81
0.4725	5.22	414.65	0.619	—	34.55
0.5486			0.715		34.38
0.6011	4.31	417.69	0.803	240	35.16
0.5489			0.730		35.00
0.6181	3.92	421.71	0.831	350	35.58
0.6310			0.845		35.44
0.7823	2.69	411.87	1.090	490	35.56
0.6965			0.963		35.29
0.8171	1.80	416.22	1.137	640	35.56
0.8024			1.108		35.29
0.8515	0.65	419.44	1.165	900	34.83
0.7419			1.005		34.48
0.6072	0.31	419.66	0.825	1000	34.50
0.5167			0.706		34.69
0.5473	0.16	426.68	0.687	1040	33.41

anhydrits, während die Lösungswärme des kristallisierten um den oben gefundenen Wert von 2.21 Kal tiefer liegt.

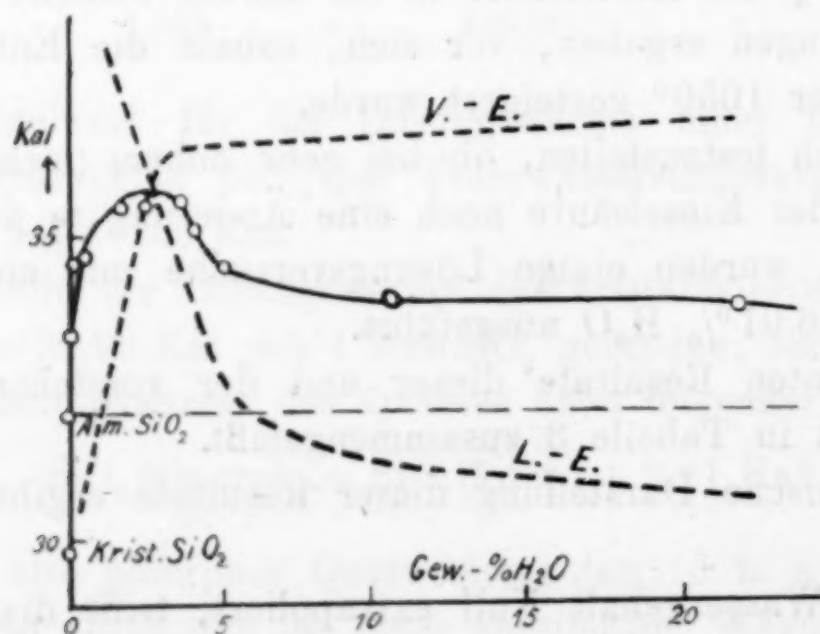


Fig. 3.

Legt man durch den Punkt, welcher der Lösungswärme des geschmolzenen Kieselsäureanhydrids entspricht, eine Horizontale, so ergeben die Ordinaten der erstgenannten Kurve auf diese Horizontale als Null-Linie bezogen direkt die Hydratationswärmen der Kieselsäure für verschiedenen Wassergehalt. Unter Hydratationswärme eines Kieselsäurehydrats mit $m\%$ H_2O ist dabei die Wärmetönung verstanden, welche auftritt, wenn 1 g-Mol. SiO_2 $n\%$ H_2O bindet.

Wie das in der Kurve bei ca. 3% H_2O liegende Maximum zeigt, werden die ersten Gewichtsprocente H_2O unter Wärmeentwicklung, die folgenden unter Wärmeabsorption aufgenommen, welche aber kleiner ist, als die anfängliche Wärmeentwicklung, so daß die Hydratationswärme sämtlicher Kieselsäurehydrate positiv ist.

Sie beträgt im Maximum bei ca. 3% H_2O 3.36 Kal und strebt für höheren Wassergehalt dem Wert 1.5 Kal zu. Die Kurve wird nach rechts praktisch horizontal, was dadurch bestätigt wurde, daß für ein Kieselsäurehydrat mit 86.01% H_2O derselbe Wert gefunden wurde.

Aus diesen Resultaten darf man wohl schließen, daß die amorphen Kieselsäurehydrate als Hydrate des glasig-amorphen Kieselsäureanhydrids zu betrachten sind, denn die Lösungswärme des glasig-amorphen Kieselsäureanhydrids fällt in die Kurve der wasserarmen Hydrate der Kieselsäure.

Das Maximum der Hydratationswärme des amorphen Kieselsäureanhydrids weist auf zwei verschiedene Prozesse bei der Hydratation des Anhydrids hin. Das Ansteigen der Hydratationswärme bei Bindung der ersten Wassermengen entspricht der starken Kompression, welche die Wassermoleküle bei ihrer Bindung an das Anhydrid erleiden. Die darauf folgende beträchtliche Abnahme der Hydratationswärme bei weiterer Wasseraufnahme kann auf eine Lockerung der hydratisierten Moleküle durch die weitere Wasserbindung (durch eine Erniedrigung des inneren Druckes) aufgefaßt werden. Das Maximum der Hydratationswärme muß bei dem Wassergehalt liegen, bei dem die Abhängigkeit dieser beiden Vorgänge vom Wassergehalt einander gleich wird. Man ersieht, daß nach Bildung des amorphen Hydrats mit 3% H_2O die Lockerungsarbeit der schwach hydratisierten Moleküle sehr erheblich ist, und daß diese Arbeit nach Aufnahme von 2—3 weiteren Gewichtsprozenten H_2O stark abnimmt.

Man darf aber, da die beobachtete Kurve als Mittel zweier Kurven aufgefaßt werden kann, nämlich der Kurve der Verbindungs-

energie und der Kurve der Lockerungsenergie nicht den Schluß ziehen, daß die Lockerungsenergie oder die Verbindungsenergie über 10% H_2O hinaus unmerklich wird; denn beide Kurven können sich sehr wohl gegenseitig kompensieren, wenn die Kurve der Verbindungsenergie mit wachsendem Wassergehalt steigt, die der Lockerungsenergie dagegen abnimmt.

Der ungefähre Verlauf dieser beiden Kurven ist in Fig. 2 durch die gestrichelt gezeichneten Kurven wiedergegeben.

$V-E$ stellt die Kurve der Verbindungsenergie dar, und $L-E$ die der Lockerungsenergie. Die einzelnen Punkte der Hydratationskurve der Kieselsäure ergeben sich dann als das arithmetische Mittel aus den Ordinaten der Kurven $V-E$ und $L-E$.

Die Untersuchungen von J. Thomsen über gelöste Kieselsäure.

Bei den obigen Bestimmungen der Lösungswärme des SiO_2 in HF wurde für ein Kieselsäuregel mit 86.01% H_2O der Wert 33.55 Kal pro 1 Mol gefunden. Vergleicht man hiermit die Werte J. THOMSENS, der die Lösungswärmen von gelöster Kieselsäure in Flußsäure zu ca. 48 Kal pro 1 Mol SiO_2 bestimmte, so erscheinen die THOMSENSchen Werte viel zu hoch. Die Aufklärung dieses Widerspruchs wird uns im folgenden beschäftigen.

THOMSEN stellte seine Kieselsäurelösung her, indem er eine mit Lakmustinktur versetzte Wasserglaslösung durch HCl genau neutralisierte.

Tabelle 4.
 SiO_2 aq.; n HF aq.

Gew.-% HF	Anzahl Mol HF auf 1 SiO_2	Wärmetönung pro 1 g-Mol. SiO_2
0.45	2.46	13.64
0.90	4.92	28.01
1.10	6.00	33.08
1.35	7.38	42.77
1.46	8.00	45.11
1.78	9.84	49.14
1.82	10.00	51.41
2.17	12.00	49.10

Die entstandenen Kieselsäurelösungen brachte er im Kalorimeter mit verschiedenen konzentrierten Flußsäurelösungen zur Reaktion und beobachtete dabei folgende Wärmetönungen (Tabelle 4). In

Fig. 4 sind die von ihm gefundenen Werte durch liegende Kreuze angegeben.

Man ersieht, daß die von THOMSEN bestimmten Wärmetönungen proportional der Flußsäuremenge bis zum 8. oder 9. g-Mol. HF ansteigen und dann fast unabhängig von der Flußsäuremenge werden.

Hieraus schloß THOMSEN: „Das Verhalten der Fluorwasserstoffsäure zur Kieselsäure scheint demjenigen einer Säure zu einer Basis

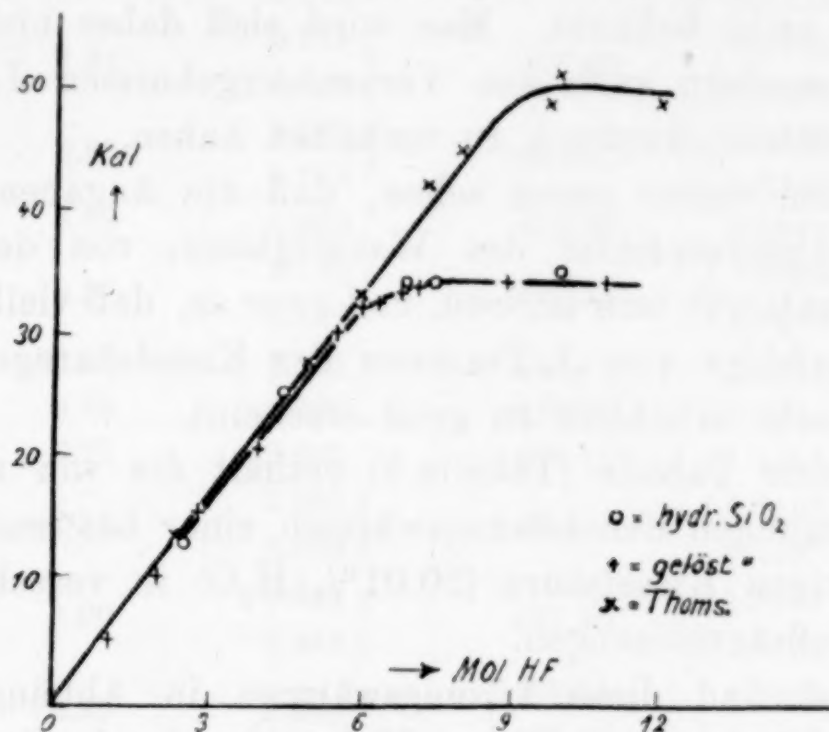
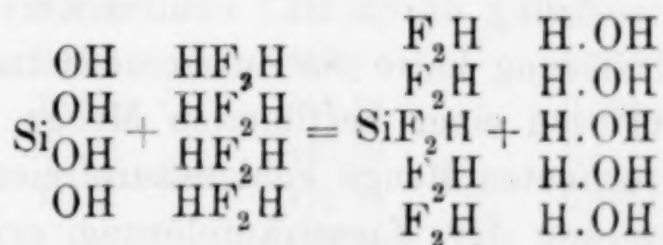


Fig. 4.

analog zu sein. Wenn nun das Kieselsäurehydrat dem Fluorwasserstoff gegenüber als polyvalente Basis auftritt, und man das Molekül des Fluorwasserstoffs als einbasisch annehmen wollte, dann müßte die Formel des Kieselsäurehydrats acht Partikel Hydroxyl in gleichwertiger Stellung enthalten, denn sonst würde die Proportionalität in der Wärmeentwicklung nicht stattfinden können; eine solche Formel der Kieselsäure ließe sich aber schwierig aufstellen.

Betrachtet man dagegen das Doppelmolekül des Fluorwasserstoffs in wässriger Lösung als eine zweiatomige und einbasische Säure, dann läßt sich die Proportionalität in der Wärmeentwicklung bis zum 8. Mol. Fluorwasserstoff einfach erklären. Sieht man nämlich das Kieselsäurehydrat als tetravalente, vier Partikel Hydroxyl enthaltende Basis an, so ist die Reaktion die folgende:



und es wird sehr wahrscheinlich unter solchen Umständen die sukzessive Substitution des Hydroxyls durch das Säureradikal F_2H eine ihr proportionale Wärmemenge entwickeln.“

Diese Annahme THOMSENS läßt sich mit dem bekannten Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure in keiner Weise in Einklang bringen. Denn wir kennen keine sauren Salze der Kieselflußsäure. Auch sind Additionsprodukte von kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen mit Fluoriden nicht bekannt. Man wird sich daher nicht nur den Folgerungen, sondern auch den Versuchsergebnissen J. THOMSENS gegenüber durchaus skeptisch zu verhalten haben.

Wir werden weiter unten sehen, daß die Angaben THOMSENS durch einen Analysenfehler des Wasserglases, von dem er ausgegangen ist, entstellt sein müssen, und zwar so, daß vielleicht durch einen Wägungsfehler von J. THOMSEN der Kieselsäuregehalt seines Wasserglases sehr erheblich zu groß erscheint.

Die folgende Tabelle (Tabelle 5) enthält die von mir wiederholten Bestimmungen der Lösungswärmen einer bestimmten Menge der wasserhaltigen Kieselsäure (20.01% H_2O) in verschiedenen konzentrierten Flußsäurelösungen.

In Fig. 4 sind diese Lösungswärmen in Abhängigkeit von der Anzahl g-Mol. HF auf 1 g-Mol. SiO_2 durch Kreise dargestellt.

Man ersieht aus Fig. 4, daß meine Bestimmungen eine Proportionalität der Lösungswärme der Kieselsäure in Flußsäure bis zu 6 g-Mol. HF auf 1 g-Mol. SiO_2 ergeben. Ein Überschuß von Flußsäure auf die Lösung von H_2SiF_6 bringt nur eine geringe Wärmeentwicklung hervor.

Um die THOMSENSchen Versuche noch nach anderer Richtung zu kontrollieren, stellte ich eine Versuchsreihe an unter Bedingungen, die den THOMSENSchen Versuchen möglichst genau entsprachen. Zu diesem Zweck wurde eine Kieselsäurelösung von der Zusammensetzung $1SiO_2 \cdot 300H_2O$ in mehreren kalorimetrischen Versuchen mit verschiedenen konzentrierten HF-Lösungen zusammengebracht. Die Herstellung der Kieselsäurelösung war in der gleichen Weise, wie bei THOMSEN erfolgt, indem eine mit Lakmustinktur versetzte Wasserglaslösung durch HCl neutralisiert worden war.

Die Wasserglaslösung hatte die Zusammensetzung $Na_2O \cdot 1SiO_2$ und war durch Auflösen einer bestimmten Menge des Kieselsäurehydrats in der berechneten Menge kohlensäurefreier NaOH erhalten worden. Die Bereitung der Kieselsäurelösung erfolgte stets erst

Tabelle 5.

(1 g-Mol. SiO_2 + 0.957 g-Mol. H_2O) – n HF aq.

Gew.-% HF	n (Anz. Mol HF) auf 1 SiO_2	Temperatur- anstieg	Wasserw. des Kalorim. i. kal	Beob. Lö- sungsw.	Lösungsw. pro 1 g-Mol. SiO_2 anhydr.
0.14	1.03	0.372 } 0.375 }	460.00	{ 0.1717 0.1724	5.16
0.28	1.94	0.721 } 0.728 }	470.20	{ 0.3390 0.3423	10.22
0.41	2.85	1.167 } 1.162 }	451.51	{ 0.5269 0.5246	15.77
0.56	4.02	1.460	475.49	0.6942	20.83
0.63	5.51	2.140 } 2.137 }	471.51	{ 1.0089 1.0076	30.01
0.85	6.00	2.275	469.13	1.0674	32.02
0.90	6.33	2.320	470.01	1.0902	32.70
0.96	6.77	2.363	469.51	1.1094	32.28
1.15	7.13	2.382 } 2.390 }	468.48	{ 1.1159 1.1197	33.53
1.27	9.00	2.440 } 2.448 }	467.30	{ 1.1401 1.4400	34.26
1.50	10.95	2.436	{ 469.21 469.92	{ 1.1430 1.1447	34.31
3.65	26.00	2.463	461.50	1.1366	34.09

unmittelbar vor dem Versuch. Um ein vorzeitiges Koagulieren der Kieselsäure zu verhüten, wurde sie meist mit einem geringen Überschuß von HCl hergestellt. Bis zum Eingießen ins Kalorimeter wurde die Lösung dann in einem konstant temperierten Wasserbad auf bestimmte Temperatur gebracht. Die Reaktion mit der Flußsäure nach dem Eingießen erfolgte momentan.

Tabelle 6 gibt die Resultate dieser Untersuchungen wieder.

Tabelle 6.

 SiO_2 aq; n HF aq.

Gew.-% HF	n	Temperatur- anstieg	Wasserw. des Kalorim. in kal	Beob. Wärme- tönung	Wärmetönung pro g-Mol. SiO_2
0.17	2.50	0.408	486.02	0.1983	12.89
0.37	4.50	0.829	454.61	0.3768	25.06
0.50	6.00	1.095	459.37	0.5030	32.70
0.58	6.90	1.110	467.39	0.5188	33.72
0.62	7.50	1.112	471.48	0.5242	34.07
0.84	10.00	1.161	464.79	0.5396	35.07

Entsprechend der Koagulationswärme der Kieselsäure sind die Reaktionswärmen der gelösten SiO_2 etwas größer als die für das feste Kieselsäurehydrat mit 22% H_2O gefundenen. In Fig. 4 sind die Reaktionswärmen der gelösten Kieselsäure durch stehende Kreuze bezeichnet. Die Differenzen der Reaktionswärmen der gelösten Kieselsäure und des Kieselsäurehydrats sind gleich der Koagulationswärme des Kieselsäurehydrats. Für diese ergeben sich aus den bei überschüssiger HF erhaltenen Reaktionswärmen pro 1 Mol SiO_2 die Werte:

+ 0.68 Kal

+ 0.22 „

+ 0.20 „

+ 0.78 „

Der Mittelwert beträgt + 0.47 Kal \pm 0.16.

Tabelle 7.

Anzahl Mol HF auf 1 SiO_2	Durch Interpolat. erhaltene Wärmetönung pr. 1 Mol SiO_2	Wärmetönung pro 1 Mol SiO_2 nach Thomsen	Differenz
2.46	12.88	13.64	+ 0.76
4.92	27.00	28.01	+ 1.01
6.00	32.70	33.08	+ 0.38
7.38	34.00	42.77	+ 8.77
8.00	34.02	45.11	+ 11.09
9.84	34.98	49.14	+ 14.16
10.00	35.07	51.41	+ 16.34
12.00	35.00	49.10	+ 14.10

DÖRINCKEL¹ hat die Koagulationswärme der Kieselsäure direkt bestimmt, indem er gelöste SiO_2 im Kalorimeter koagulieren ließ; er erhielt den Wert: 0.34 Kal pro 1 Mol SiO_2 . Da meine Bestimmungen sich als Differenzen zweier sehr großer voneinander wenig verschiedener Werte ergeben, so ist dem DÖRINCKELschen Wert der Vorzug zu geben. Doch zeigen meine Werte der Koagulationswärme, daß der Fehler meiner Bestimmungen der Lösungswärme der Kieselsäure in HF nicht mehr als 1.3% beträgt. In Tabelle 7 sind die von THOMSEN gefundenen Reaktionswärmen der gelösten SiO_2 mit verschieden konzentrierter HF den von mir beobachteten gegenübergestellt; letztere sind aus meinen Messungen für die von THOMSEM gewählten HF-Konzentrationen durch Interpolation erhalten.

¹ Z. anorg. Chem. 66 (1910).

Wir sehen, daß bis zum 6 g-Mol. HF auf 1 SiO_2 die von THOMSEN und mir bestimmten Werte bis auf ca. 0.7 Kal pro 1 Mol SiO_2 übereinstimmen; um diesen Betrag sind die von THOMSEN gemessenen Wärmetönungen durchschnittlich größer als die von mir gefundenen. Vom 6. Mol HF ab findet dann ein schnelles Wachsen der Differenz statt, bis sie von 9.84 Mol HF ab wieder einen ziemlich konstanten Wert von ca. 15 Kal pro 1 Mol SiO_2 erreicht.

Nun müssen, solange die Kieselsäure im Überschuß ist, d. h. bei Flußsäuremengen, kleiner als 6 Mol HF auf 1 SiO_2 , wenn nur die Konzentration der Flußsäure von THOMSEN und mir richtig bestimmt war, die beobachteten Lösungswärmen der Kieselsäure übereinstimmen, selbst wenn die von THOMSEN verwandte SiO_2 -Lösung mehr SiO_2 enthielt als er angegeben hat. Sowie jedoch die Flußsäure im Überschuß ist, muß, wenn bei der Analyse des THOMSENSchen Wasserglases ein grober Fehler unterlaufen ist, der den SiO_2 -Gehalt erheblich zu hoch ausfallen ließ, eine Abweichung in dem Sinne entstehen, daß die THOMSENSchen Lösungswärmen größer werden, als die von mir bestimmten; und schließlich muß diese Differenz zwischen THOMSENS und meinen Werten praktisch konstant werden.

Da nun bei überschüssiger Kieselsäure meine Werte mit den THOMSENSchen sehr angenähert übereinstimmen, dann aber bei überschüssiger Flußsäure differieren, so ist zu schließen, daß THOMSENS Wasserglas in Wirklichkeit mehr Kieselsäure enthielt, als THOMSEN auf Grund der Analyse angenommen hat. Denn daß bei meinen Bestimmungen des Kieselsäuregehaltes ein grober Fehler unterlaufen ist, ist ausgeschlossen, da ich bei den Lösungsversuchen mit der hydratischen Kieselsäure das Hydrat direkt abgewogen habe, bei den Wasserbestimmungen derartige Fehler aber nicht eintreten können, und da ich bei der Bestimmung der Reaktionswärme von gelöster SiO_2 mit HF wiederum von gewogenen Mengen Kieselsäurehydrat ausgegangen bin.

Um zu zeigen, daß es gleichgültig ist, welche Kieselsäure man nimmt und welches Wasserglas man zu den Bestimmungen verwertet, wurden noch verschiedene Wasserglassorten und Kieselsäuren untersucht. Zunächst wurde ein Wasserglas von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ durch Auflösen von Kieselsäurehydrat in Natronlauge hergestellt.

Ein weiteres Wasserglas ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{SiO}_2$) wurde durch Aufschließen von Quarzpulver mit Alkalikarbonaten und Auflösen der Schmelze

in Wasser erhalten. Die gleiche Zusammensetzung ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2$) hatte ein Wasserglas, das durch Auflösung der aus Analcim abgeschiedenen Kieselsäure in Natronlauge bereitete war.

Nach genauer Neutralisation mit Salzsäure wurden die entstandenen SiO_2 -Lösungen mit 9 Mol HF im Kalorimeter zur Reaktion gebracht. Die pro 1 Mol SiO_2 erhaltenen Lösungswärmen betrugen bezüglich: 33, 93; 34, 45; 34, 06 Kal. Gleiche Werte ergaben mehrere Kieselsäuregele verschiedenen Wassergehaltes bei ihrer Auflösung in überschüssiger Flußsäure. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß, wie zu erwarten war, niemals eine Wärmetönung beobachtet wurde, die auf eine Reaktion der Kieselsäure mit 8 Mol HF hingedeutet hätte. Es ist auf Grund dieser verschiedenartigen Versuche ausgeschlossen, daß diese Abweichungen zwischen den THOMSENSchen und meinen Werten durch Strukturverschiedenheiten der Kieselsäure veranlaßt sein könnten.

THOMSEN selbst glaubt, auf Grund seiner Neutralisationsversuche von SiO_2 -Lösungen mit Natronlauge, isomere Formen der Kieselsäure annehmen zu müssen. Er äußert sich darüber wie folgt:

„Wenn die Kieselsäuremenge gering ist ($1/2$ Äquiv.), tritt erst eine schwächere Wärmeentwicklung ein, welcher aber bald eine zweite Wärmeentwicklung folgt (nach THOMSENS Angaben tritt diese zweite Wärmeentwicklung ‚ziemlich plötzlich‘ ein); umgekehrt, wenn die Kieselsäuremenge groß (4—6 Äquiv.) wird, tritt eine Wärmeentwicklung ein, auf welche nach kurzer Zeit eine Absorption folgt (diese Absorption erfolgt nach THOMSEN ebenfalls ‚ziemlich plötzlich‘). Ich kann mir dieses Phänomen nicht anders als durch die Annahme einer Molekularänderung in der Kieselsäure durch den Einfluß des Natrons erklären, ein Auftreten eines anderen isomeren Zustandes.“

Bei der Wiederholung dieser THOMSENSchen Versuche konnte ich mit Natronlauge im Überschuß keine stufenweise Wärmentwicklung beobachten.

Die THOMSENSche Beobachtung könnte vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß THOMSENS SiO_2 -Lösung zum Teil koagulierte war, so daß während des Mischens der beiden Lösungen im Kalorimeter zunächst nur ein Teil der Kieselsäure neutralisiert wurde, und daß später, nachdem die gelatinierten Teile zur Einwirkung auf die Natronlauge kamen, noch neue Wärmeeffekte entstanden, die THOMSEN zur Isomeriehypothese führten.

Bei Anwendung eines Kieselsäureüberschusses ($1\text{NaOH} \cdot 2\text{SiO}_2$) beobachtete ich nach der anfänglichen Wärmeentwicklung eine

ca. 3 Minuten lang anhaltende Wärmeabsorption von 20 kal pro Äquivalent Natron, d. h. nur etwa den 23. Teil der von THOMSEN beobachteten. Doch war die Konzentration der von mir benutzten SiO_2 -Lösung ca. 20 mal geringer als die der THOMSENSchen Lösung.

Diese bei einem Kieselsäureüberschuß eintretende Wärmeabsorption hängt vermutlich mit einer von F. KOHLRAUSCH¹ beobachteten Erscheinung zusammen. KOHLRAUSCH fand nämlich, daß sich beim Mischen von Na_2SiO_3 - und NaHO -Lösungen anhaltende Änderungen in der Leitfähigkeit der Gemische ergaben, sofern SiO_2 im Überschuß war, d. h. wenn auf 1 Na_2O mehr als 2 SiO_2 vorhanden waren. Es scheint sich also hier um die langsame Bildung eines sauren Salzes zu handeln.

Die Bildungswärmen der Silikate.

Nachdem die Lösungswärme des Kieselsäureanhydrids im glasig-amorphen und im Quarzzustande bestimmt worden ist, ist es möglich, auch die Bildungswärmen von Silikaten zu bestimmen.

Zur Berechnung der Bildungswärme eines Silikats benötigen wir neben der bekannten Lösungswärme der Kieselsäure in HF noch die des im Silikat gebundenen Metalloxyds sowie die des Silikats selbst. Bezeichnen wir nämlich die Lösungswärme des Silikats mit S, die des betreffenden Metalloxyds mit M und mit Si die Lösungswärme der dem Metalloxyd äquivalenten SiO_2 -Menge, so ist die Bildungswärme

$$B = (M + \text{Si}) - S.$$

Hierbei kommt es aber besonders darauf an, daß man den Aggregatzustand der in die Reaktionen eingehenden Stoffe genau und präzise angibt. Leider ist dies zurzeit nicht immer möglich. Für manche Oxyde (z. B. ZnO) kann man nicht entscheiden, ob das betreffende Oxyd kristallin oder amorph ist, da es kryptokristallin sein kann. In solchen Fällen wird die Natur der betreffenden Oxyde oder Hydrate durch Beschreibung ihrer Darstellung eindeutig bestimmt werden, so daß die Zustände der in die Reaktionen eingehenden Stoffe wohl bestimmt, aber zum Teil nicht näher bekannt sind.

Bei dem Unternehmen, die Lösungswärmen der Silikate und Oxyde zu bestimmen, ergibt sich eine Schwierigkeit, die durch die geringe Lösungsgeschwindigkeit vieler Silikate und Oxyde verursacht

¹ Zeitschr. phys. Chem. 12.

wird. Beim Quarz wurde dieselbe gerade überwunden, doch ist es, wenn nicht große Mengen des betreffenden Stoffes zur Verfügung stehen, nicht möglich, durch einen Schlemmprozeß, ähnlich wie beim Quarz, hinreichende Mengen von genügend fein verteiltem Material, das sich im Laufe einiger Minuten in Flußsäure löst, zu erhalten. Hierdurch wird die Zahl der Silikate, deren Lösungswärme sich bestimmen läßt, erheblich verkleinert. Immerhin gelang es aber doch, für eine Reihe bekannterer Silikate die Lösungswärme exakt zu bestimmen.

Die Bildungswärmen der Zinksilikate.

Den Untersuchungen der Zinksilikate ging die Bestimmung der Lösungswärme des Zinkoxyds voraus; hierzu wurde das käufliche wasserfreie ZnO verwandt. Vor jeder Messung wurden die jeweils zu untersuchenden Proben des ZnO ca. 30 Minuten lang über einem Teclubrenner geglüht. Von 20% iger HF wurde das ausgeglühte ZnO in 3—4 Minuten zu einer klaren Flüssigkeit gelöst. Die Lösungswärme ergab sich aus fünf Messungen pro 1 g zu 0.2681 ± 0.0009 Kal, pro 1 Mol (81.37 g) zu 21.82 ± 0.076 Kal (Tabelle 8).

Tabelle 8.

ZnO; *n* HF.

Angew. Menge ZnO	Temperaturanstieg	Wasserwert in kal	Wärmetönung pro 1 g Mol. ZnO in Kal
0.9480	0.600	418.69	21.56
0.8823	0.567	418.69	21.89
1.0363	0.665	416.14	21.73
0.8972	0.575	421.45	21.97
0.8224	0.526	421.45	21.93
Mittelwert:			21.82

Die Herstellung der Zinksilikate erfolgte durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von ZnO mit den entsprechenden Mengen von Kieselsäureanhydrid im elektrischen Kurzschlußofen. Um die Reduktion des ZnO zu vermeiden, wurde die Schmelzung in Porzellanröhren ausgeführt.

Auf diese Weise gelang es bei schnellem Arbeiten, ein völlig homogenes Material zu erhalten; nur die äußersten Randpartien waren, wie die Untersuchung der Dünnschliffe ergab, durch aufgelöstes Porzellan mehr oder weniger stark verunreinigt. Zu den Messungen wurden stets nur die mittleren Teile der Schmelzen benutzt.

a) Zink-Orthosilikat.

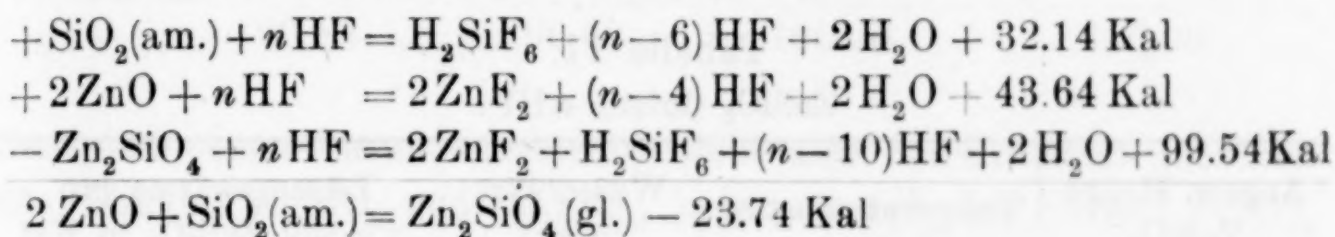
Die amorphe Modifikation des Zn_2SiO_4 lag in Form eines klaren, grünlich gefärbten Glases vor und war von VAN KLOOSTER¹ im hiesigen Institut durch Zusammenschmelzen von ZnO mit Kieselsäureanhydrid erhalten worden. Nach ca. 1 stündigem Pulvern in einer Achatreibschale wurde es von 20%iger Flußsäure in 8 bis 10 Minuten gelöst. Als Mittelwert für die Lösungswärme ergab sich aus zwei Messungen der Wert $+ 99.54 \pm 1.17$ Kal pro Mol (Tabelle 9).

Tabelle 9.

 Zn_2SiO_4 (amorph); n HF.

Angew. Menge Zn_2SiO_4	Temperaturanstieg	Wasserwert in kal	Lösungswärme pro 1 g-Mol. Zn_2SiO_4 in Kal
1.1540	1.070	419.26	100.70
0.8725	1.052	419.26	98.38
Mittelwert: 99.54			

Mit Hilfe der für das Zinkoxyd und das geschmolzene Kieselsäureanhydrid gefundenen Lösungswärmen können wir hieraus die Bildungswärme des glasigen Zn_2SiO_4 berechnen:

Das kristallisierte Zn_2SiO_4

wurde in der oben beschriebenen Weise durch Zusammenschmelzen einer Mischung von 1SiO_2 und 2ZnO hergestellt.

Bei langsamer Abkühlung kristallisierte die Schmelze zu einer schwach gelblich gefärbten Masse von faseriger Struktur. Die Unter-

Tabelle 10.

 Zn_2SiO_4 (krist.); n HF.

Angew. Menge Zn_2SiO_4	Temperaturanstieg	Wasserw. des Kalorim. in kal	Lösungswärme pro 1 g-Mol Zn_2SiO_4 in Kal
0.9837	0.933	425.84	90.08
0.9703	0.915	425.63	89.72
0.3746	0.367	410.75	91.16
Mittelwert: 90.50			

¹ Z. anorg. Chem. 69 (1910).

suchung eines Dünnschliffes ergab, daß die Schmelze homogen zu langen schwach doppelbrechenden Kristallfasern erstarrt war. Aus drei Messungen wurde die Lösungswärme eines g-Mols Zn_2SiO_4 (223.0 g) zu 90.50 ± 0.296 Kal bestimmt (Tabelle 10).

Mit Hilfe der für glasige Zn_2SiO_4 gefundenen Lösungswärme erhalten wir hieraus die Kristallisationswärme des Zn_2SiO_4 pro 1 g zu 0.04053 Kal; pro 1 Mol zu 9.04 Kal.

b) Zinkmetasilikat.

Das Zinkmetasilikat wurde nur im kristallisierten Zustande untersucht, da es nicht gelang, aus dem Schmelzfluß das amorphe ZnSiO_3 zu erhalten; selbst bei sofortigem Abschrecken in kaltem Wasser erstarrte die Schmelze noch kristallin zu einer weißen porzellanartigen Masse.

Die Untersuchung der Dünnschliffe ergab, daß das Kristallkonglomerat aus einer Art, und zwar aus schwach doppelbrechenden Kristallen bestand.

Die Auflösung des feingepulverten Silikats in 20%iger Flußsäure erfolgte in etwa 16 Minuten.

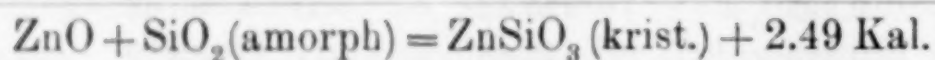
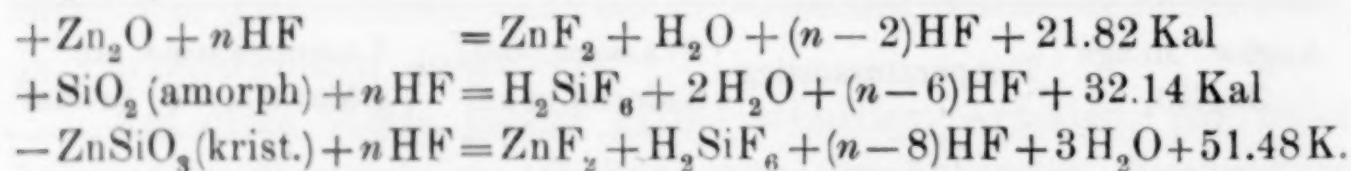
Die Lösungswärme ergab sich nach Tabelle 11 zu 5148 ± 0.49 Kal.

Tabelle 11.

ZnSiO_3 (krist.): $n\text{HF}$.

Angew. Menge ZnSiO_3	Temperaturanstieg	Wasserwert in kal	Lösungswärme pro 1 g-Mol ZnSiO_3 in Kal
0.8271	0.698	427.88	51.15
0.8494	0.754	419.22	52.71
0.9980	0.851	417.46	50.55
0.8642	0.751	427.03	52.57
0.6700	0.570	418.39	50.42
Mittelwert:			51.48

Die Bildungswärme des ZnSiO_3 erhalten wir analog wie beim Zn_2SiO_4 :



Wir erhalten hieraus noch die Bildungswärme des kristallisierten Zn_2SiO_4 aus kristallisiertem ZnSiO_3 und ZnO zu -17.20 Kal pro 1 Mol.

c) Hydratisches Zinksilikat.

Das wasserhaltige Zinksilikat wurde durch Ausfällen einer Zinksulfatlösung in der Siedehitze mit einer ca. $\frac{1}{5}$ -norm. Lösung von kristallisiertem Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$) erhalten; die Zinksulfatlösung wurde dabei nur zu etwa einem Drittel ausgefällt. Der sofort entstandene Niederschlag, eine weiße schleimige Masse, wurde abgenutscht, ausgewaschen und zur völligen Auslaugung in reinem Wasser gekocht. Hierbei änderte er die Struktur, indem er seinen schleimigen Charakter fast ganz verlor und erheblich dichter, beinahe körnig wurde. Beim Trocknen an der Luft schrumpfte er stark zu einer weißen hornartigen Masse zusammen.

Vollständig lufttrocken besaß er einen Wassergehalt von 14.24%.

Die Zusammensetzung des Präparates war, vom Wassergehalt abgesehen, die folgende:

	Analyse I	Analyse II	ber. für ZnSiO_3	ber. für Zn_2SiO_4
SiO_2	40.33	40.06	42.56	27.07
ZnO	59.50	59.62	57.44	72.93
	99.83	99.68	100.00	100.00

Bezüglich seiner Zusammensetzung steht also das Präparat zwischen den Silikaten ZnSiO_3 und Zn_2SiO_4 , indem es sich der Formel ZnSiO_3 nähert.

Da nun die Lösungswärme des hydratischen Zinkoxyds nicht bekannt ist, und auch nicht bekannt ist, wieviel Wasser im Niederschlag an ZnO und SiO_2 gebunden ist, kann man auf thermischem Wege zurzeit nicht entscheiden, ob der Niederschlag aus einem Gemenge des Ortho- und Metazinksilikats oder aus einem Gemenge von Zinkmetasilikat und Zinkoxyd besteht. Erhitzt man aber den Niederschlag $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf ca. 1100° , so darf man annehmen, daß nunmehr der Niederschlag aus einem Gemenge des Zink-Ortho- und Metasilikats (85.0% ZnSiO_3 ; 15.0% Zn_2SiO_4) besteht. Denn die Lösungswärme des geglühten Niederschlages (0.353 Kal pro 1 g) ist nur um ca. 4% kleiner als die des ihm entsprechenden Gemenges von kristallisiertem ZnSiO_4 und ZnSiO_3 ; diese letztere berechnet sich zu 0.369 Kal pro 1 g. Daß aber der Niederschlag vor dem Glühen, lufttrocken als ein solches Gemenge zu betrachten ist, ist mindestens zweifelhaft.

Versuch die Bildungswärmen des Mangan- und Magnesiumsilikats zu bestimmen.

a) Mangansilikat (MnSiO_3).

Das Mangansilikat wurde im amorphen und im kristallisierten Zustande untersucht. Beide Modifikationen waren durch Zusammenschmelzen von MnCO_3 und SiO_2 rein rosa erhalten worden, so daß sie vermutlich keine größeren Mengen von Manganoxyd enthielten. Von 20%iger HF wurde das amorphe MnSiO_3 in ca. 6 Minuten, das kristallisierte in 16—18 Minuten gelöst. Die einzelnen Versuchsdaten waren die folgenden:

Tabelle 12.

Krist. MnSiO_3 .

Angew. Menge MnSiO_3	Temperaturanstieg	Wasserwert in kal	Lösungswärme pro 1 g-Mol MnSiO_3 in Kal
0.9366	0.915	416.25	53.24
0.9213	0.880	410.32	52.26
0.7636	0.745	410.32	54.06
0.7837	0.765	411.50	52.71

Mittelwert: 53.07 ± 0.323 Kal

Tabelle 13.

Glasiges MnSiO_3 .

Angew. Menge MnSiO_3	Temperaturanstieg	Wasserwert in kal	Lösungswärme pro 1 g-Mol MnSiO_3 in Kal
0.9711	1.105	415.08	61.98
0.8519	0.922	415.07	59.22
0.9832	1.129	413.51	62.31
0.9641	1.100	413.48	62.83

Mittelwert: 61.59 ± 1.30 Kal

Die Kristallisationswärme des MnSiO_3 ergibt sich hiernach:

pro 1 g zu: 0.0649 Kal

pro 1 Mol zu: 8.52 „

Um die Bildungswärme des MnSiO_3 zu berechnen, wäre es nötig gewesen, die Lösungswärme des MnO in HF zu ermitteln. Dies erwies sich jedoch als nicht ausführbar, denn das durch Glühen von Mangankarbonat im Wasserstoffstrom erhaltene Manganoxydul oxydierte sich an der Luft sofort.

Ebenso verliefen auch die Versuche mit einem auf wässerigem Wege hergestellten Mangansilikat resultatlos. Es war durch Ausfällen einer Mangansulfatlösung in der Siedehitze mit ca. $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SiO_3 -Lösung erhalten worden in Form eines schwach rosa gefärbten voluminösen Niederschlages. Doch schon beim Filtrieren begann er sich zu oxydieren, indem er sich langsam bräunte, um später fast ganz schwarz zu werden.

b) Magnesiumsilikate (MgSiO_3 ; Mg_2SiO_4).

Die Magnesiumsilikate waren durch Zusammenschmelzen MgO und SiO_2 in den den Formeln MgSiO_3 und Mg_2SiO_4 entsprechenden Verhältnissen hergestellt worden. Jedoch gelang es auch bei schnellem Abkühlen nicht, die amorphen Modifikationen zu erhalten. Die Lösungsdauer der kristallisierten Silikate MgSiO_3 und Mg_2SiO_4 in 20%iger HF betrug reichlich 45 Minuten, so daß eine Bestimmung der Lösungswärmen nicht ausgeführt werden konnte.

Auch von der Bestimmung der Lösungswärme des hydratischen Magnesiumsilikats mußte Abstand genommen werden, weil der aus einer Magnesiumsulfatlösung mittels $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SiO_3 -Lösung in der Siedehitze ausgefällte Niederschlag schnell Kohlensäure aus der Luft aufnahm.

Die Lösungswärme der Tonerde.

Führt man in 20%ige Flußsäure ca. 1 g fein verteilte wasserhaltige Tonerde (37.25% H_2O) ein, so bemerkt man, daß die Lösung erst nach 7—8 Stunden klar wird. Zum Glück stellte sich dann heraus, daß bei der Entwässerung des Tonerdehydrats mit 37.25% H_2O die Lösungsgeschwindigkeit stark ansteigt. Diese Beobachtung gab Grund zu der Hoffnung, aus der Abhängigkeit der Lösungswärme des Tonerdehydrats vom Wassergehalt die Lösungswärme der amorphen wasserfreien Tonerde zu erhalten und damit eine Grundlage zur Berechnung der Bildungswärme der in der Natur so weit verbreiteten tonerdehaltigen Silikate zu gewinnen. Dieses Ziel konnte allerdings, wie sich im weiteren Verlaufe der Untersuchungen herausstellte, nicht in dem Umfange erreicht werden, in dem ich es zu erreichen gewünscht hätte. Denn bei hochgradiger Entwässerung des Tonerdehydrats trat keine Zunahme in der Lösungswärme des Tonerdehydrats mehr ein. Es wurde nur ein angenäherter Wert für die Lösungswärme der amorphen wasserfreien Tonerde ermittelt, der die Grundlage weiterer thermochemischer

Rechnungen abgeben muß, solange es nicht möglich ist, die Lösungswärme der amorphen wasserfreien Tonerde sicherer zu ermitteln.

Ob diese Aufgabe durch die Bestimmung der Lösungswärme von Hydraten, die auf anderem Wege z. B. aus alkalischer Lösung darzustellen sind, erreicht werden kann, ist nicht näher untersucht worden. Die Lösungswärme der kristallisierten Tonerde, des Korunds zu bestimmen, scheint wegen der außerordentlich geringen Lösungsgeschwindigkeit desselben ganz ausgeschlossen zu sein.

Betreffs der Herstellung der Tonerdehydrate ist folgendes zu bemerken:

Als Ausgangsmaterial diente das von Kahlbaum bezogene staubförmige Tonerdehydrat mit 37.25% H_2O . Dieses wurde ca. 6 Stunden lang auf die in der folgenden Tabelle 14 angegebenen Temperaturen in Mengen von ca. 5 g erhitzt, darauf analysiert und in Flußsäure gelöst.

Tabelle 14.

Entwässerungs- temperatur in °C	Wassergehalt des Ton- erdehydrats in Gew.-%
190	22.25
215	20.39
300	15.83
380	12.55
440	8.22
490	7.10
520	6.22
535	6.00
570	5.71
660	4.88
820	2.41

Die Resultate meiner Untersuchungen über die Temperaturänderungen bei der Lösung von Tonerdehydrat mit verschiedenem Wassergehalt in Flußsäure sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Am Kopf jeder Tabelle ist der Wasserwert W des Kalorimeters in kal, die angewandte Menge M des Hydrats in g, sowie der Wassergehalt des Tonerdehydrats angegeben. Die Lösungsversuche wurden zuerst in 20%iger HF, dann in 3.65%iger HF ausgeführt. In Fig. 5 und 6 sind die bei der Lösung der verschiedenen Hydrate nach einer bestimmten Zeit entwickelten Wärmemengen (bezogen auf 1 g wasserfreie Tonerde) in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Man ersieht, daß bis zu einem Wasser-

gehalt von ca. 5.5% die nach einer bestimmten Zeit von den verschiedenen Hydraten entwickelten Lösungswärmen stark anwachsen, dann aber wieder abnehmen.

Die Lösungsgeschwindigkeit der Tonerdehydrate wächst also nach kalorimetrischen Bestimmungen mit abnehmendem Wassergehalt der Hydrate bis ca. 5.5% H_2O und nimmt dann bei weiterer Abnahme des Wassergehaltes stark ab. Dem entspricht die Tatsache,

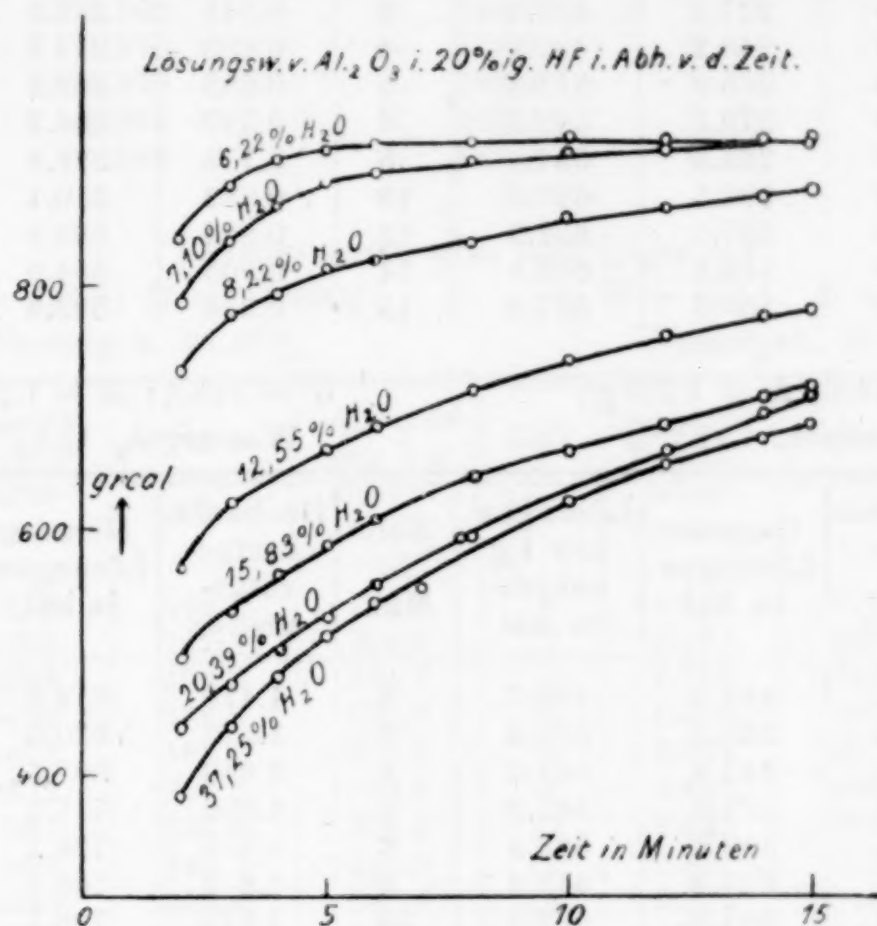


Fig. 5.

daß, je wasserreicher das Hydrat, um so länger das betreffende Gemisch von Flußsäure und Tonerdehydrat trübe bleibt. Hieraus darf man wohl schließen, daß die Reaktion von Flußsäure auf Tonerdehydrat in dem festen Tonerdehydrat selber vor sich geht.

Erhitzt man das Tonerdehydrat über 600° , so nimmt die Lösungsgeschwindigkeit wieder ab, und wird bei einer Erhitzung der Tonerde auf 820° sehr gering. Ob diese Erscheinung auf ein Entglasen (Kristallisation) der amorphen Tonerde zurückzuführen ist, mag hingestellt bleiben.

Um den Wassergehalt des Tonerdehydrats möglichst zu vermindern, ohne daß das Hydrat unlöslich wurde, wurde versucht, die Entwässerung des Tonerdehydrats bei 450° in einem mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom herbeizuführen.

Nach 6 stündigem Überleiten des Luftstromes erhielt ich hiebei ein Produkt mit 8.0% H_2O . Durch Anwendung des trockenen Luft-

Lösungsversuche in 20%iger HF.

 $W = 419.5$; $M = 0.7688$ g;

Wassergeh. 37.25 %.

 $W = 425.3$; $M = 0.6956$ g;

Wassergeh. 20.39 %.

Zeit in Min.	Beobacht. Tempe- ratur- anstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal	Zeit in Min.	Beobacht. Tempe- ratur- anstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	0.700	197.5	381.5	2	0.570	242.4	437.7
3	0.805	227.2	439.1	3	0.615	261.5	472.3
4	0.880	248.2	480.3	4	0.653	277.7	501.5
5	0.940	265.2	512.2	5	0.688	292.6	528.4
6	0.990	279.2	540.3	6	0.720	306.2	552.9
8	1.034	285.4	581.1	8	0.773	328.8	593.7
10	1.140	322.5	623.3	10	0.823	350.1	632.1
12	1.195	337.1	652.5	12	0.867	368.8	665.9
14	1.240	349.6	676.8	14	0.905	384.9	695.0
15	1.259	355.0	687.2	15	0.924	392.9	709.6

 $W = 424.2$; $M = 1.155$ g;

Wassergeh. 15.83 %.

 $W = 425.1$; $M = 1.234$ g;

Wassergeh. 12.55 %.

Zeit in Min.	Beobacht. Tempe- ratur- anstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal	Zeit in Min.	Beobacht. Tempe- ratur- anstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	1.138	483.3	496.7	2	1.479	614.9	569.6
3	1.225	520.2	534.6	3	1.577	670.0	621.2
4	1.290	547.8	563.0	4	1.640	697.5	646.8
5	1.346	571.6	587.4	5	1.690	717.7	665.8
6	1.395	592.3	608.8	6	1.737	738.1	684.3
8	1.474	625.9	643.3	8	1.812	768.1	713.8
10	1.540	644.9	662.8	10	1.873	796.1	737.8
12	1.598	669.2	687.8	12	1.924	817.9	758.0
14	1.647	689.7	708.9	14	1.954	834.0	773.7
15	1.670	699.4	718.8	15	1.980	842.6	780.0

Lösungsversuche in 20%iger HF.

 $W = 417.2$; $M = 0.9915$ g;

Wassergeh. 8.22 %.

 $W = 416.4$; $M = 0.9378$ g;

Wassergeh. 7.10 %.

Zeit in Min.	Beobacht. Tempe- ratur- anstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal	Zeit in Min.	Beobacht. Tempe- ratur- anstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	1.579	663.5	729.1	2	1.645	684.9	786.2
3	1.679	705.2	775.0	3	1.750	728.7	836.4
4	1.725	724.3	796.1	4	1.810	753.6	865.0
5	1.761	739.8	813.0	5	1.850	770.1	884.1
6	1.777	746.3	820.1	6	1.891	778.6	893.7
8	1.826	767.0	842.9	8	1.894	784.4	900.4
10	1.855	779.0	856.1	10	1.899	790.7	907.6
12	1.867	784.3	861.9	12	1.909	794.9	912.4
14	1.885	791.8	870.1	14	1.918	798.6	916.7
15	1.901	798.2	877.2	15	1.920	799.4	917.6

$W = 428.0$; $M = 0.980$; Wassergeh. 6.22%.

Zeit in Min.	Beobachteter Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	1.795	768.3	835.9
3	1.893	810.2	881.5
4	1.935	828.3	901.1
5	1.954	836.3	909.9
6	1.962	839.8	913.7
8	1.969	842.7	916.9
10	1.970	843.2	917.4
12	1.970	843.2	917.4
14	1.969	842.7	916.9
15	1.969	842.7	916.9

Lösungsversuche in 3.65%iger HF.

$W = 459.6$; $M = 1.1088$ g;

$W = 464.1$; $M = 0.900$ g;

Wassergeh. 37.40%.

Wassergeh. 22.25%.

Zeit in Min.	Beobacht. Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal	Zeit in Min.	Beobacht. Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	0.313	124.4	184.6	2	0.466	216.3	309.0
3	0.355	141.1	209.3	3	0.501	232.5	332.3
4	0.393	156.2	231.7	4	0.532	246.9	352.8
5	0.425	168.9	250.6	5	0.555	257.5	368.0
6	0.458	182.1	270.1	6	0.576	267.3	382.0
8	0.511	203.1	301.3	8	0.612	284.0	405.8
10	0.561	223.0	330.8	10	0.645	299.3	427.7
12	0.608	244.7	358.5	12	0.675	313.2	447.6
14	0.650	258.4	383.3	14	0.700	324.8	464.2
15	0.670	266.3	395.1	15	0.715	331.8	474.2

$W = 457.8$; $M = 0.8444$ g;

$W = 462.6$; $M = 0.9017$ g;

Wassergeh. 15.89%.

Wassergeh. 6.00%.

Zeit in Min.	Beobacht. Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal	Zeit in Min.	Beobacht. Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	0.500	228.9	322.3	2	0.677	313.1	369.5
3	0.563	257.7	362.9	3	0.822	371.6	448.6
4	0.602	275.6	388.1	4	0.940	434.9	513.1
5	0.631	288.8	406.7	5	1.027	475.1	560.5
6	0.635	299.8	422.2	6	1.098	508.0	599.3
8	0.693	317.3	446.7	8	1.202	556.1	656.1
10	0.725	331.9	467.4	10	1.273	588.9	694.8
12	0.755	345.6	486.7	12	1.330	615.3	726.0
14	0.781	357.6	503.5	14	1.375	636.1	750.5
15	0.794	363.5	511.9	15	1.390	643.1	758.7

stromes konnte also, wie sich aus dem Vergleich dieser Zahl mit den in Tabelle 14 enthaltenen ergibt, keine stärkere Entwässerung

Lösungsversuche in 3.65%iger HF.

 $W = 462.5$; $M = 0.7262$ g; $W = 456.4$; $M = 0.8469$ g;

Wassergeh. 5.71%.

Wassergeh. 4.88%.

Zeit in Min.	Beobacht. Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal	Zeit in Min.	Beobacht. Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	0.620	286.7	418.8	2	0.377	172.1	213.6
3	0.729	337.1	492.4	3	0.440	196.2	249.3
4	0.806	372.7	544.4	4	0.499	227.7	282.7
5	0.866	400.5	584.9	5	0.548	250.1	310.4
6	0.909	420.4	614.0	6	0.595	271.5	337.1
8	0.985	455.6	665.3	8	0.675	307.3	382.4
10	1.040	481.0	702.5	10	0.742	338.6	420.3
12	1.083	500.9	731.5	12	0.800	365.1	453.2
14	1.119	517.5	755.8	14	0.853	389.3	483.2
15	1.135	525.0	766.7	15	0.875	399.3	495.7

 $W = 461.9$; $M = 0.9203$; Wassergeh. 2.46%.

Zeit in Min.	Beobachteter Temperaturanstieg	Gemess. Lösungsw. in kal	Lösungsw. pro 1 g anhydr. in kal
2	0.138	63.74	71.01
3	0.154	71.13	79.24
4	0.167	77.14	85.93
5	0.179	82.68	92.10
6	0.190	87.76	97.76
8	0.212	97.94	109.1
10	0.234	108.1	120.4
12	0.253	116.9	130.2
14	0.270	124.7	138.9
15	0.280	129.3	144.1

des Tonerdehydrats erreicht werden, als bei Erhitzung in fast ruhender Luft mit einem sehr geringen Gehalt an Wasserdampf.

Eine exakte Berechnung der Lösungswärme konnte nur bei dem Tonerdehydrat mit 6.22% H_2O durchgeführt werden. Die Auflösung dieses Hydrats in 20%iger HF war bereits nach ca. 15 Minuten beendet, was sich durch Klarwerden der Lösung und Aufhören der Wärmeentwicklung anzeigte.

Auf 1 g-mol wasserfreie Tonerde (102.2 g) bezogen, berechnet sich die Lösungswärme dieses Hydrats zu 93.86 Kal.

Denselben Wert der Lösungswärme scheint aber auch das Hydrat mit 7.1% H_2O zu besitzen; denn die in Fig. 5 für die Hydrate mit 6.22 und 7.1% H_2O gezeichneten Kurven der Lösungswärmen fallen nach einer Zeit von 15 Minuten schon nahezu zu-

sammen, und ebenso scheint auch die Lösungswärme des Hydrats mit 8.22% H_2O dem Wert 93.86 Kal pro 1 Mol Al_2O_3 zuzustreben. Der Wassergehalt des Tonerdehydrats übt also anscheinend nach weitgehender Entwässerung des Hydrats nur noch einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Lösungswärme des Hydrats aus. In Analogie mit der Abhängigkeit der Lösungswärme der amorphen Kieselsäure vom Wassergehalt, hätten wir auch bei der Tonerde

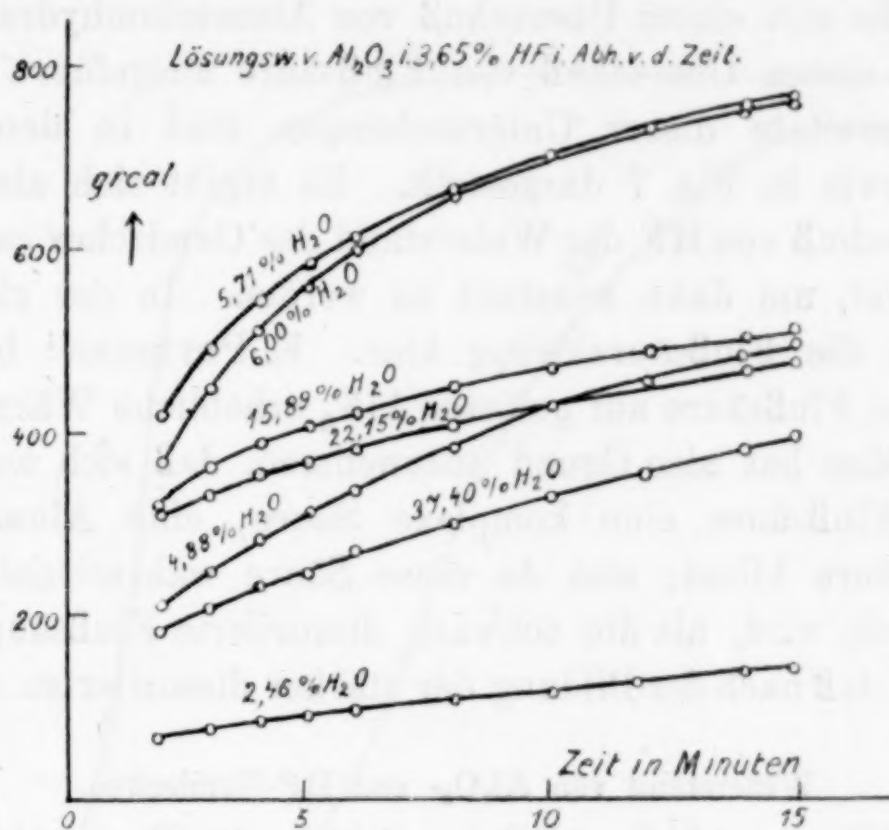


Fig. 6.

eine ähnliche Abhängigkeit anzunehmen. Doch ist es wahrscheinlich, daß das Maximum der Lösungswärme bei der Tonerde viel weniger deutlich ausgeprägt ist. Daher können wir — vermutlich mit ziemlich beträchtlicher Annäherung — die Lösungswärme der wasserfreien amorphen Tonerde gleich der des Tonerdehydrats mit 6.22% H_2O setzen, nämlich = 93.86 Kal pro 1 Mol. Dieser Wert ist dann auch durchweg in den nachfolgenden Berechnungen der Bildungswärmen der tonerdehaltigen Silikate für die Lösungswärme des Al_2O_3 in 20%iger HF angenommen worden. Wir sind um so mehr zu diesem Schritt berechtigt, weil, wie weiter unten dargetan wird, eine Änderung dieses Wertes um ca. 10% in den Bildungswärmen der Silikate nur eine solche von ca. 8% hervorrufen würde, also stets den Charakter einer Korrektionsgröße behalten würde. Um diesen Betrag (10%) dürfte aber höchstens die Lösungswärme der wasserfreien amorphen Tonerde von der des Hydrats mit 6.22% H_2O abweichen.

Die Änderungen des elektrischen Widerstandes von Flußsäurelösungen bei ihrer Wirkung auf Tonerdehydrat mit 37.4 % H_2O .

In einem Widerstandsgefäß, das innen mit Marineleim überzogen war, wurden ca. 90 g 3.65 % iger Flußsäure mit wechselnden Mengen Tonerdehydrat (37.4 % H_2O) gemengt, und der Widerstand des Gemenges in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Es wurden zwei Versuche mit einem Überschuß von Aluminiumhydrat und zwei weitere mit einem Überschuß von Flußsäure ausgeführt.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen, sowie in Fig. 7 dargestellt. Es ergibt sich also, daß bei einem Überschuß von HF der Widerstand des Gemisches ca. 6 Stunden lang abnimmt, um dann konstant zu werden. In der gleichen Zeit wurde auch die Flußsäurelösung klar. E. PETERSEN¹ hat bei der Wirkung von Flußsäure auf gelöstes AlF_3 erhebliche Wärmetönungen gefunden. Man hat also Grund anzunehmen, daß sich aus gelöstem AlF_3 und Flußsäure eine komplexe Säure, eine Aluminiumfluorwasserstoffsäure bildet; und da diese Säure wahrscheinlich stärker dissoziiert sein wird, als die schwach dissoziierte Flußsäure, so wäre zu erwarten, daß nach der Bildung der stärker dissoziierten Aluminium-

Widerstand von Al_2O_3 - und HF-Gemischen.

1 Al_2O_3 ; 4 HF		1 Al_2O_3 ; 5 HF		1 Al_2O_3 ; 12 HF		1 Al_2O_3 ; 100 HF	
Zeit in Std.	Widerstand in Ohm	Zeit in Std.	Widerstand in Ohm	Zeit in Std.	Widerstand in Ohm	Zeit in Std.	Widerstand in Ohm
0	4.754	0	4.74	0	4.74	0	4.74
0.5	3.54	3.0	3.42	1	3.22	1	4.70
3	5.00	6	4.10	4	3.21	2.5	4.68
14	14.91	8	4.99	6	3.21	4	4.60
16	15.83	24	7.82	17	3.21	6	4.60
21	31.33	30	11.84	30	3.21	20	4.60
25	46.00	45	25.70	50	3.21	57	4.60
40	54.18	55	37.91	80	3.21	74	4.60
49	54.97	74	49.06				
63	55.00	77	51.18				
80	55.01	80	52.17				
105	55.01	94	52.86				
		98	52.86				
		112	52.86				
		120	52.86				

¹ Zeitschr. phys. Chem. 5, 1890.

fluorwasserstoffsäure der Widerstand der Lösung abnimmt. Da bei großem Überschuß an Flußsäure die Dissoziation der Aluminiumfluorwasserstoffsäure stark zurückgedrängt wird, so ist ferner zu erwarten, daß die Widerstandsabnahme bei sehr großem Überschuß von HF sehr viel kleiner sein wird, als bei geringem Überschuß. Diese von mir gefundene Abnahme des Widerstandes, die ungefähr

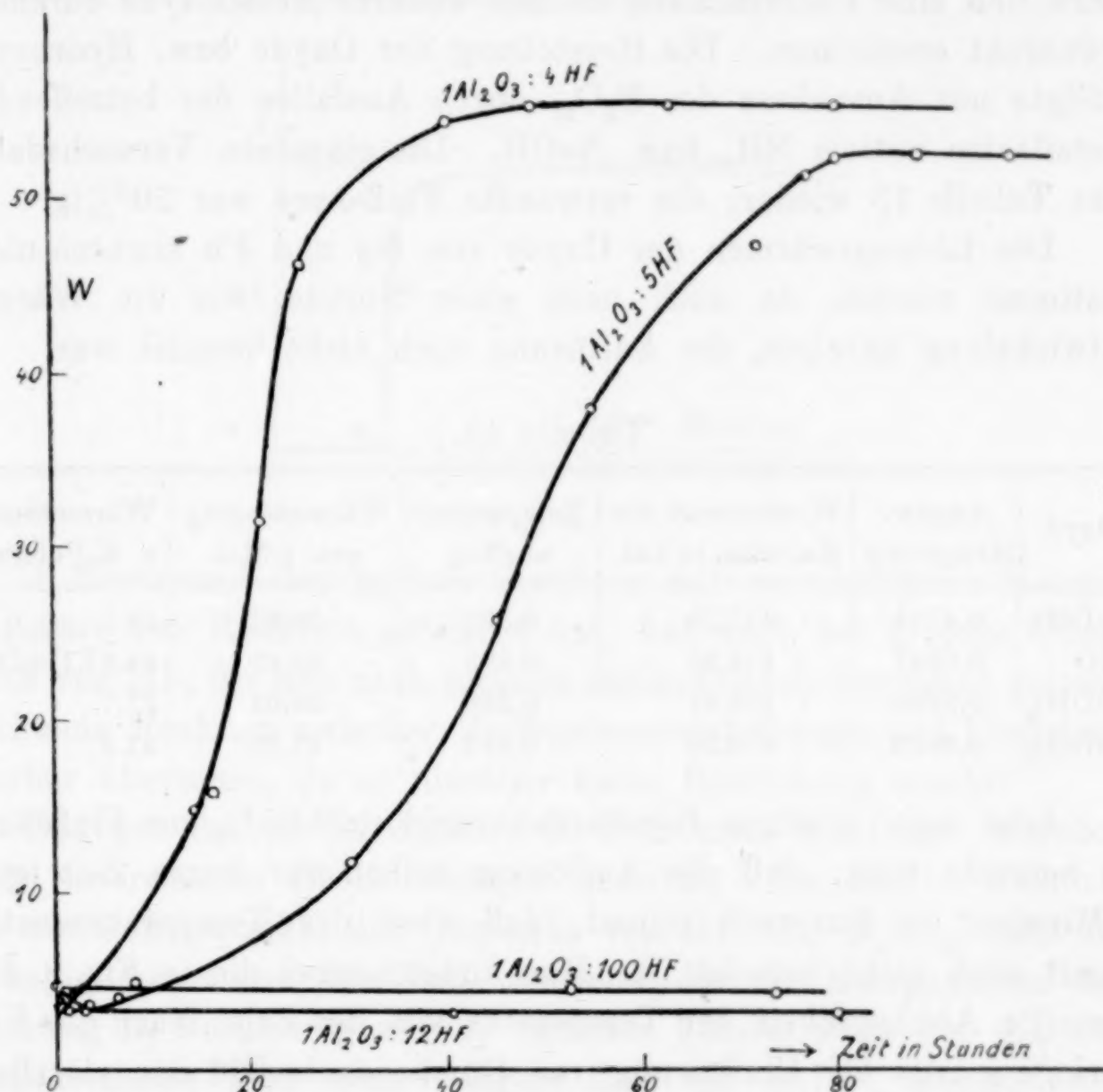


Fig. 7.

6 Stunden anhält, entspricht der auch ca. 6 Stunden dauernden Wärmeentwicklung; beide Erscheinungen finden ihr Ende, sowie die Lösung klar wird, d. h. nachdem sich alle Tonerde gelöst hat.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei überschüssiger Tonerde. Nachdem durch Auflösung von Tonerdehydrat zuerst der Widerstand abgenommen hat, tritt nach einiger Zeit eine starke, lang anhaltende Widerstandszunahme ein, so daß erst nach ca. 80 Stunden der Widerstand konstant wird. Hieraus ist zu schließen, daß nach Auflösung eines Teils der Tonerde dieselbe wieder aus der Lösung

in das überschüssige Tonerdehydrat hineinwandert, daß sich also irgendeine bisher unbekannte schwerlösliche Verbindung von Tonerde und Aluminiumfluorwasserstoffsäure bildet.

Bestimmung der Lösungswärmen der Oxyde von B, Be, Cd, Ni, Fe.

Das eigentümliche Verhalten der Tonerde gegenüber der Flußsäure ließ eine Untersuchung einiger weiterer Metalloxyde durchaus erwünscht erscheinen. Die Herstellung der Oxyde bzw. Hydroxyde erfolgte mit Ausnahme des B_2O_3 , durch Ausfällen der betreffenden Metallsalze mittels NH_3 bzw. $NaOH$. Die einzelnen Versuchsdaten gibt Tabelle 15 wieder; die verwandte Flußsäure war 20% ig.

Die Lösungswärmen der Oxyde von Hg und Pb konnten nicht bestimmt werden, da noch nach einer Stunde, wie die Wärmeentwicklung anzeigte, die Auflösung noch nicht beendet war.

Tabelle 15.

Oxyd	Angew. Menge in g	Wasserwert des Kalorim. in kal.	Temperatur- anstieg	Wärmetönung pro 1 Mol	Wärmetönung n. E. Petersen
$Be(OH)_2$	0.4834	417.56	0.525	20.47	19.7
CdO	0.8697	416.85	0.383	23.45	25.6 f. $Cd(OH)_2$
$Ni(OH)_2$	0.3280	416.61	0.238	28.01	27.7
$Fe(OH)_3$	0.8352	410.20	0.453	47.55	47.4

Löst man glasiges Borsäureanhydrid in 3.65% iger Flußsäure, so bemerkt man, daß die Auflösung selbst nur kurze Zeit (etwa 2 Minuten) in Anspruch nimmt, daß aber der Temperaturanstieg damit noch nicht beendet ist. Man findet hierbei die in Fig. 8 dargestellte Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit: Nach der Vorperiode *a* tritt bei Einführung von Borsäureanhydrid der plötzliche Temperatursprung *b* ein, dann aber ändert sich die Temperatur nicht auf der Geraden *cd* wie man entsprechend der Vorperiode anzu-nehmen hätte, sondern die Temperatur steigt langsam auf der Geraden *ce* an. Sieht man von dieser langsamen Reaktion ab, so kann man die Lösungswärme des B_2O_3 in Flußsäure genau so berechnen, wie die der anderen Oxyde; es ergab sich als Lösungswärme für glasiges Borsäureanhydrid in 3.65% iger HF pro 1 Mol der Wert 29.64 Kal. Beim Versuch, die Lösungswärme der hydratischen Borsäure (H_3BO_3) zu bestimmen, ergab sich, daß das Hydrat von der Flußsäure schlecht benetzt wurde, so daß ein großer Teil des Hydrats ungelöst auf der Flußsäure schwimmen blieb. Um zu

entscheiden, ob auch bei der Lösung des Hydrats eine sekundäre Reaktion unter Wärmeentwicklung eintreten würde, wurde das Hydrat in einer kleinen Menge Wasser gelöst und nach Abkühlung auf konstante Temperatur als eine breiige Masse ins Kalorimeter gebracht. Hierbei ergab sich, daß auch bei der Lösung des Hydrats dieselbe Reaktion eintrat wie bei dem Borsäureanhydrid. Man erhielt eine der Fig. 8 ganz analoge Kurve.

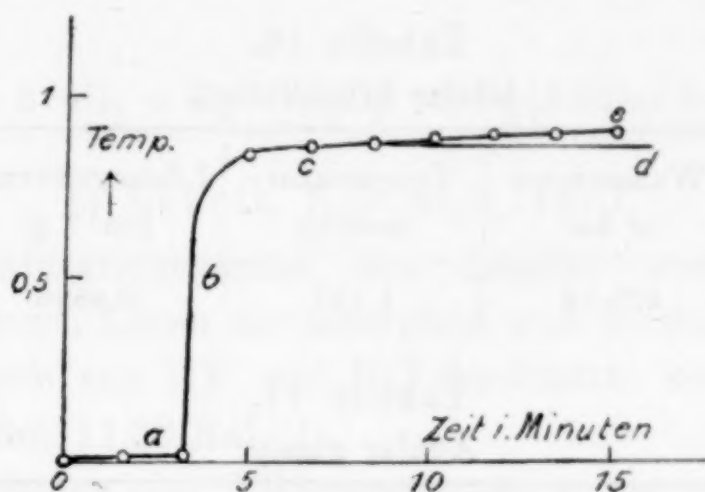


Fig. 8.

J. THOMSEN,¹ der gelöste Borsäure mit verschiedenen Mengen Flußsäure zur Reaktion gebracht hat, hat auch bei großem Überschuß von HF, die sich nach meinem Befunde auch thermisch geltend machende Reaktion zwischen Borfluorwasserstoffsäure und Flußsäure offenbar übersehen, da er hierüber keine Bemerkung macht.

Dagegen haben R. ABEGG, J. FOX und W. HERZ² hierüber einige interessante Beobachtungen gemacht. Sie fanden nämlich, daß die Gefrierpunkte der Gemische von HF und H_3BO_3 nicht unabhängig waren von der Zeit, während der die Komponenten der Mischung in Berührung waren. Ebenso konstatierten sie, daß der alkalimetrische Titer einer längere Zeit mit H_3BO_3 geschüttelten Flußsäure kleiner war, als der der angewandten reinen Flußsäure. Diese Abnahme betrug annähernd 50% des anfänglichen HF-Titers. Dagegen blieb auffallenderweise die Leitfähigkeit des untersuchten Gemisches während der ganzen Zeit praktisch völlig konstant.

Die Bildungswärmen von Tonerde-Doppelsilikaten.

a) Orthoklas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$).

Der Orthoklas wurde in seiner reinsten Varietät als sogenannter Adular sowohl im kristallisierten, als auch im amorphen Zustand

¹ l. c.

² Z. anorg. Chem. 35, S. 129. 1903.

untersucht. Die Lösung des kristallisierten in 20%iger Flußsäure war nur nach außerordentlich feiner Pulverung möglich; sie vollzog sich dann in etwa 23 Min., während die des amorphen bereits nach ca. 8 Min. beendet war. Der amorphe Adular war durch Umschmelzen aus dem kristallisierten als ein klares Glas erhalten worden.

Die einzelnen Versuchsdaten waren die folgenden:

Tabelle 16.
Adular kristallisiert.

Angew. Menge in g	Wasserwert in kal	Temperatur- anstieg	Lösungswärme pro 1 g	Lösungswärme pro 1 Mol
1.0866	425.16	1.197	0.4686	261.5

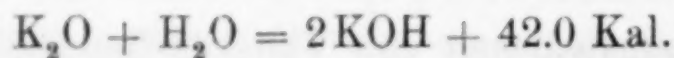
Tabelle 17.
Adular glasig.

Angew. Menge in g	Wasserwert in kal	Temperatur- anstieg	Lösungswärme pro 1 g	Lösungswärme pro 1 Mol
0.8810	421.88	1.187	0.5684	317.3

Aus der Differenz der beiden Lösungswärmen ergibt sich die Kristallisationswärme des Orthoklas

$$\begin{array}{l} \text{pro g} \quad \text{zu} \quad + \quad 0.09983 \text{ Kal} \\ \text{pro Mol} \text{ zu} \quad + \quad 55.72 \quad \text{Kal.} \end{array}$$

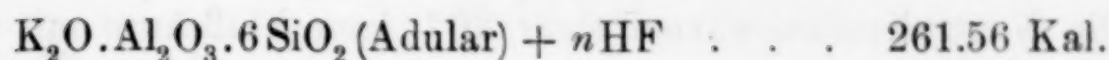
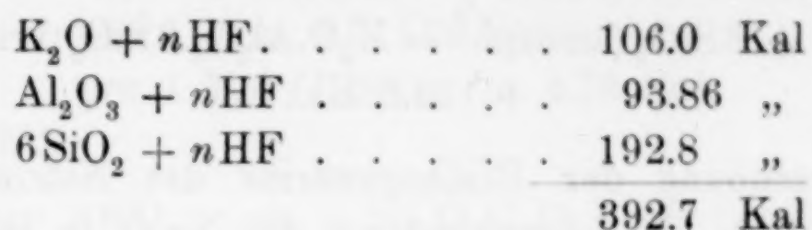
Zur Berechnung der Bildungswärme des Adulars aus K_2O , Al_2O_3 und SiO_2 ist jetzt nur noch die Kenntnis der Lösungswärme des K_2O in 20%iger Flußsäure nötig. Zu deren Bestimmung wurde 0.818 normale Kalilauge mit 20%iger HF im Kalorimeter zur Reaktion gebracht. Die freiwerdende Neutralisationswärme betrug pro Mol KOH: 18.74 Kal; für 2 Mol also: 37.48 Kal. Nach THOMSENS Bestimmungen gilt nun für die Hydratationswärme des KOH die thermochemische Gleichung:



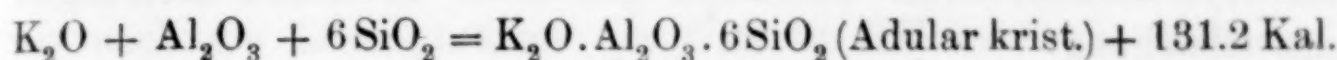
Ferner beträgt nach seinen Bestimmungen die Lösungswärme für 2 Mol KOH zu einer 0.818 normalen Lösung: 26.58 Kal. Wir erhalten also für die Lösungswärme des K_2O in 20%iger HF den Wert:

$$37.48 + 42.0 + 26.58 = 106.06 \text{ Kal pro Mol.}$$

Mithin ergibt sich die Bildungswärme des Adular in folgender Weise:



Folglich:



b) Leucit, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

Die Kristallisationswärme des Leucits wurde bereits von G. TAMMANN¹ durch Lösen des amorphen und kristallisierten Leucits in einem Gemisch von HF und HCl bestimmt; sie betrug pro 1 g 26 kal, pro 1 Mol 11.38 Kal.

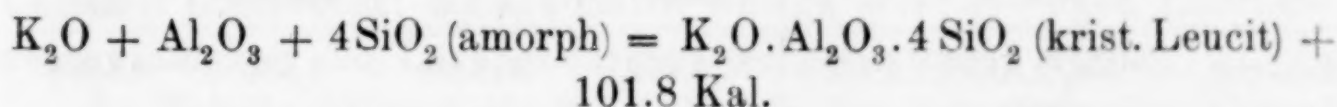
Zur Berechnung der Bildungswärme wurde noch von mir die Lösungswärme des kristallisierten Leucit in 20%iger Flußsäure bestimmt. (Tabelle 18.)

Tabelle 18.

Angew. Menge in g	Wasserwert in kal	Temperatur- anstieg	Lösungswärme pro g	Lösungswärme pro Mol
1.4530	425.23	1.770	0.5187	226.8

Von G. TAMMANN¹ wurde die Lösungswärme des kristallisierten Leucit zu 0.507 Kal pro 1 g gefunden; die Abweichung zwischen den beiden Werten beträgt ca. 2%.

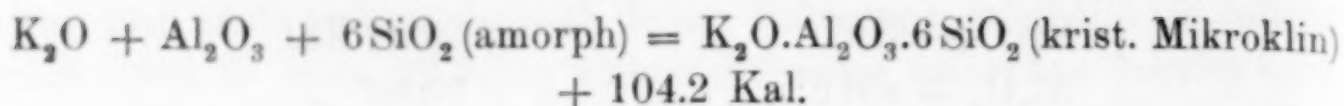
Die Bildungswärme des Leucit können wir analog wie beim Orthoklas berechnen. Wir erhalten:



Auf Grund der Bestimmungen TAMMANNs können wir noch die Bildungswärmen einiger weiterer Silikate berechnen. Wir wollen diese Rechnung für den Mikroklin, dessen Lösungswärme nach TAMMANN 0.517 Kal pro 1 g beträgt und für das Natriumsilikat (Na_2SiO_3), dessen Lösungswärme TAMMANN zu 0.457 Kal pro 1 g bestimmte, durchführen.

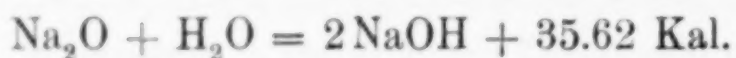
¹ l. c.

Für den Mikroklin ergibt sich:

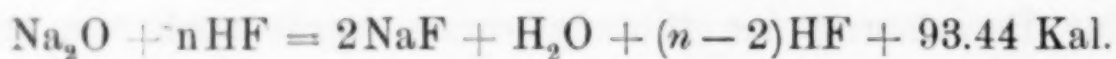


Zur Berechnung der Bildungswärme des Natriumsilikats ist noch die Kenntnis der Lösungswärme des Na_2O in HF notwendig.

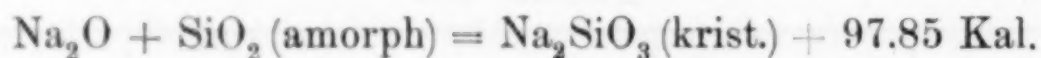
Die Neutralisationswärme einer 20%igen Flußsäure mit 0.867 normaler Natronlauge fand ich zu 37.8 Kal für 2 Mol NaOH. Für die Hydratationswärme des Na_2O gilt nach THOMSENS Messungen die Gleichung:



Die Lösungswärme zweier Moleküle NaOH zu einer 0.867 norm. Lauge beträgt nach seinen Messungen 20.02 Kal; mithin ergibt sich für die Lösung des Na_2O in 20%iger Flußsäure die Gleichung:



Für die Bildungswärme des kristallisierten Natriumsilikats erhalten wir also die thermochemische Gleichung:



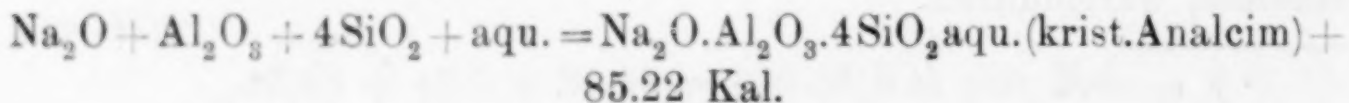
c) Zeolithe.

Die mit einigen Zeolithen ausgeführten Lösungsversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wir berechnen hieraus, wie folgt, die Bildungswärmen:

Tabelle 19.

Mineral	Zusammensetzung	Angew. Menge in g	Wassergeh. in Gew.-%	Wasserwert des Kalor. in kal	Temperaturanstieg	Lösungsw. pro g in Kal
Analcim	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	1.1332	9.424	415.89	1.550	0.5688
„ wasserfr.	—	0.7350	—	416.00	1.050	0.5806
Natrolith	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	0.7710	16.40	418.47	0.839	0.5446
Heulandit	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	0.8170	16.92	425.29	0.878	0.5501

1. Analcim:

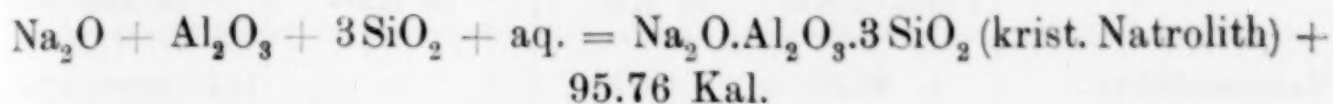


Die Hydratationswärme des Analcim ergibt sich

pro 1 g zu 0.01179 Kal

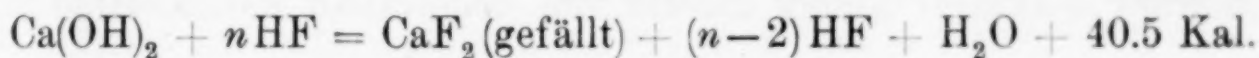
pro 1 Mol (405.4 g) zu 4.76 Kal.

2. Natrolith:

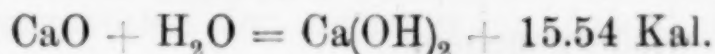


3. Heulandit:

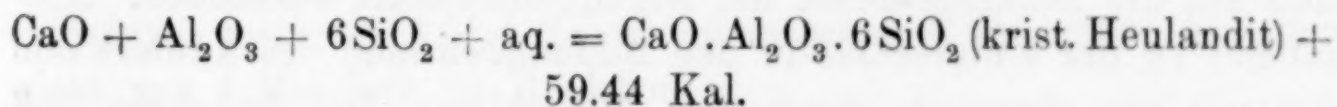
Zur Berechnung der Bildungswärme des Heulandits müssen wir noch die Lösungswärme des CaO in HF sowie die Fällungswärme des CaF_2 ermitteln. Wir können diese leicht aus der Neutralisationswärme der Flußsäure durch Ca(OH)_2 erhalten. Nehmen wir mit E. PETERSEN¹ an, daß die wahre Neutralisationswärme für das Kalkhydrat dieselbe Größe hat, wie für die Alkalien, so erhalten wir, wenn wir nach E. PETERSEN die Fällungswärme des $\text{CaF}_2 = 2.70$ Kal pro 1 Mol setzen, die thermochemische Gleichung für 20%ige HF:



Ferner gilt nach THOMSEN:



Für die Lösungswärme des Ca(OH)_2 in Wasser findet THOMSEN den Wert 2.8 Kal pro 1 Mol. Somit ergibt sich für die Lösungswärme des CaO in 20%iger HF der Wert: 58.84 Kal pro 1 Mol. Mit Hilfe dieses erhalten wir für die Bildungswärme des Heulandit:



Von den Zeolithen wurden weiterhin noch der Desmin und der Chabasit untersucht; doch konnten infolge ihrer geringen Lösungsgeschwindigkeit die Lösungswärmen nicht bestimmt werden.

In Tabelle 20 sind die sämtlichen in den vorangehenden Untersuchungen bestimmten Bildungs- und Kristallisationswärmen der Silikate zusammengestellt.

Daneben sind (mit stehendem Kreuz bezeichnet) noch mehrere, den Bestimmungen TAMMANNs² entnommene Kristallisationswärmen von Silikaten angeführt.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 4, 1889.

² l. c.

Tabelle 20.

Mineral	Bildungs- wärme pro 1 Mol in Kal	Bildungs- wärme pro 1 g in Kal	Kristallisations- wärme pro 1 Mol in Kal	Kristallisations- wärme pro 1 g in kal
Natriumsilikat . .	+ 97.85	+ 0.800	—	—
Calciummetasilikat	+ 15.2	+ 0.129	—	—
Eisenmetasilikat	+ 10.0	+ 0.0757	—	—
Manganmetasilikat	+ 5.4	+ 0.0411	+ 8.52	+ 64.9
Zinkorthosilikat .	— 23.74	— 0.106	+ 9.04	+ 40.5
Zinkmetasilikat .	+ 2.49	+ 0.0175	—	—
Diopsid	—	—	+ 20.18 ⁺	+ 93 ⁺
Leucit	+ 101.6	+ 0.257	+ 11.38 ⁺	+ 26 ⁺
Mikroklin . . .	+ 104.2	+ 0.187	+ 46.33 ⁺	+ 83 ⁺
Adular	+ 131.2	+ 0.235	+ 55.72	+ 99.8
Eläolith	—	—	—	+ 73 ⁺
Analcim	+ 85.22	+ 0.215	—	—
Natrolith . . .	+ 95.76	+ 0.277	—	—
Heulandit . . .	+ 59.44	+ 0.114	—	—

Außerdem sind noch die von LE CHATELIER¹ nach der früher beschriebenen Methode bestimmten Bildungswärmen der Silikate von Ca, Fe und Mn wiedergegeben.

Wir sehen, daß die Bildungswärmen pro 1 g der Aluminiumsilikate, mit Ausnahme des Heulandits, keine sehr großen Unterschiede aufweisen; sie schwankt etwa um den Wert 220 kal pro 1 g. Der wechselnde Kieselsäuregehalt scheint also keinen größeren Einfluß auf die Bildungswärme der Aluminiumsilikate auszuüben. Auffallend ist der Unterschied in den Bildungswärmen des Adulars und des mit ihm chemisch identischen Mikroklin. Die Annahme, daß der Adular als ein Kryptomikroklin aufzufassen sei, erscheint hier nach, wenn die Lösungswärmen richtig bestimmt sind, wenig berechtigt.

Wir können mit Hilfe dieser Bildungs- und Kristallisationswärmen die Temperatursteigerungen berechnen, die bei der Bildung bzw. Kristallisation der in Tabelle 20 angeführten Silikate eintreten würden. Wir wollen dabei die Annahme machen, daß die Bildung bzw. Kristallisation so schnell verläuft, daß ein merklicher Temperaturabfluß währenddessen nicht stattfinden kann. Wir erhalten dann die folgenden Werte:

¹ l. c.

Tabelle 21.

Mineral	Spez. Wärme	Temperatur- steigerung bei der Bildung	Temperaturanstieg bei d. Kristallisation
Mangansilikat . . .	0.17	—	+ 350°
Zinkorthosilikat . .	0.14	— 750°	+ 300°
Zinkmetasilikat . .	0.16	+ 100°	—
Mikroklin	0.183	+ 1000°	+ 450°
Adular	0.183	+ 1300°	+ 550°

Die spezifischen Wärmen beziehen sich auf Zimmertemperatur und sind beim Mangansilikat sowie bei den Zinksilikaten nach dem KOPPSchen Gesetz berechnet.

Die spezifische Wärme des Mikroklin ist gleich der des Adulars angenommen.

Es würden sich also bei der Reaktion zwischen Kieselsäureanhydrid und Oxyden, sowie bei der Vermengung saurer und basischer Silikate recht beträchtliche Wärmetönungen ergeben, wenn die betreffenden Reaktionen nur schnell genug verlaufen würden.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Die spezifische Wärme der Flußsäure ist bei gleicher Äquivalentkonzentration erheblich größer als die der anderen Mineralsäuren.

2. Die Reaktion zwischen Kieselsäure und Flußsäure endigt auch bei einem Überschuß von HF mit der Bildung der Kieselflußsäure; mehr als 6 Mol HF treten entgegen J. THOMSENS Angaben nicht mit 1 Mol SiO_2 in Reaktion.

3. Die wasserhaltigen Kieselsäuren sind als Hydrate des glasig-amorphen Kieselsäureanhydrids zu betrachten. Die Wasseraufnahme vollzieht sich bis zur Bindung von 3% H_2O unter Wärmeentwicklung, bei weiterer Hydratisierung tritt eine geringe Wärmeabsorption ein. Doch bleibt die Bildungswärme sämtlicher Kieselsäurehydrate aus Anhydrid und Wasser stets positiv.

4. Die Reaktion zwischen Tonerdehydrat und Flußsäure geht bei einem Überschuß von HF unter Bildung einer Aluminiumfluorwasserstoffsäure vor sich, ist Tonerdehydrat im Überschuß vorhanden, so reagiert die entstandene Aluminiumfluorwasserstoffsäure in einer sekundären lang anhaltenden Reaktion mit dem überschüssigen Tonerdehydrat unter Bildung einer schwerlöslichen Verbindung.

5. Die Lösungswärme der amorphen wasserfreien Tonerde wurde nur angenähert bestimmt; die Bildungswärmen der Aluminiumsilikate sind daher nur als Näherungswerte zu betrachten.

6. Es wurden die Bildungswärmen der folgenden Silikate bestimmt: Natriumsilikat, Zink-Ortho- und Metasilikat, Leucit, Mikroklin, Adular, Analcim, Natrolith, Heulandit. Die Kristallisationswärme wurde ermittelt beim: Zinkorthosilikat, Mangansilikat, Adular.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh.-Rat Professor Dr. G. TAMMANN für seine wertvolle Unterstützung und die nachdrückliche Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1912.

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit von VAN NAME u. BOSWORTH (*Z. anorg. Chem.* 74, 1), „Die Auflösungsgeschwindigkeit einiger Metalle in Jodlösungen und ihre Beziehung zur Diffusionstheorie“.

S. 3, Z. 23, statt „Fälle“ ließ „Zwecke“.

S. 3, Z. 7 v. u., nach „Es ist erwähnenswert, daß—“ ließ „—auch hier in Einklang mit den damals gezogenen Schlüssen die Lösungsgeschwindigkeiten dieser beiden Metalle sich innerhalb der Versuchsfehler als gleich erwiesen haben.“

S. 4, Z. 7 v. u., statt „Doppelversuchen“ ließ „Parallelversuchen“.

S. 7, Z. 19 v. u., statt „Abänderung“ ließ „Readjustierung“.

S. 8, Z. 18, statt „nach den Analysen“ ließ „nach den von der Firma veröffentlichten Analysen“.

S. 8, Z. 17 und in der folgenden Tabelle 3, statt „amerikanisches Ingoteisen“ ließ „American Ingot Iron“.

S. 10, Z. 8, nach „—ist man berechtigt anzunehmen“ ließ „—daß der Scheibe anhaftende Teilchen von Kohle oder von einem negativeren Metall einen ähnlichen Einfluß ausüben könnten, so daß, wie sich hier gezeigt hat, in vielen Fällen — usw.“.

S. 10, Z. 20, statt „Erneuerung“ ließ „Readjustierung“.

S. 11, Versuch 5, ließ „Scheibe 38.76×0.75 mm“.

S. 11, Versuch 6, ließ „Scheibe 38.64×0.68 mm“.

S. 12, Z. 12, statt „wie man sie nur erhalten konnte“ ließ „wie wir im Handel kaufen konnten“.

S. 13, Z. 2, statt „das“ ließ „dieses“.

S. 14, Z. 9, statt „Doppelversuche“ ließ „Parallelversuche“.

S. 17, Z. 6 v. u., statt „die für alle Säuregrade geprüft waren“ ließ „für alle Säuregrade die geprüft waren“.

S. 20, Z. 8 v. u., statt „berechnen“ ließ „schätzen“.

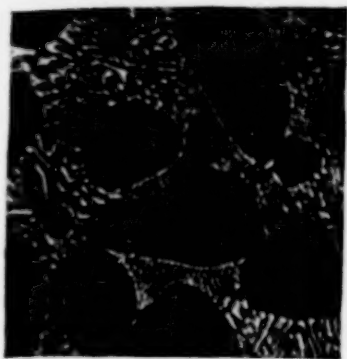


Fig. 1. 5% Pd. 95% Sb.
Vergr. 180.



Fig. 2. 20% Pd. 80% Sb.
Vergr. 180.

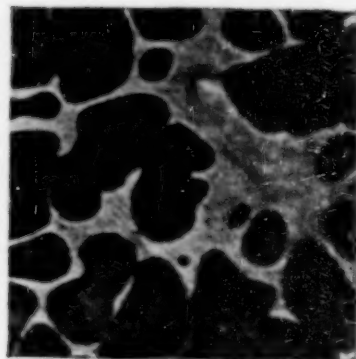


Fig. 3. 40% Pd. 60% Sb.
Vergr. 68.

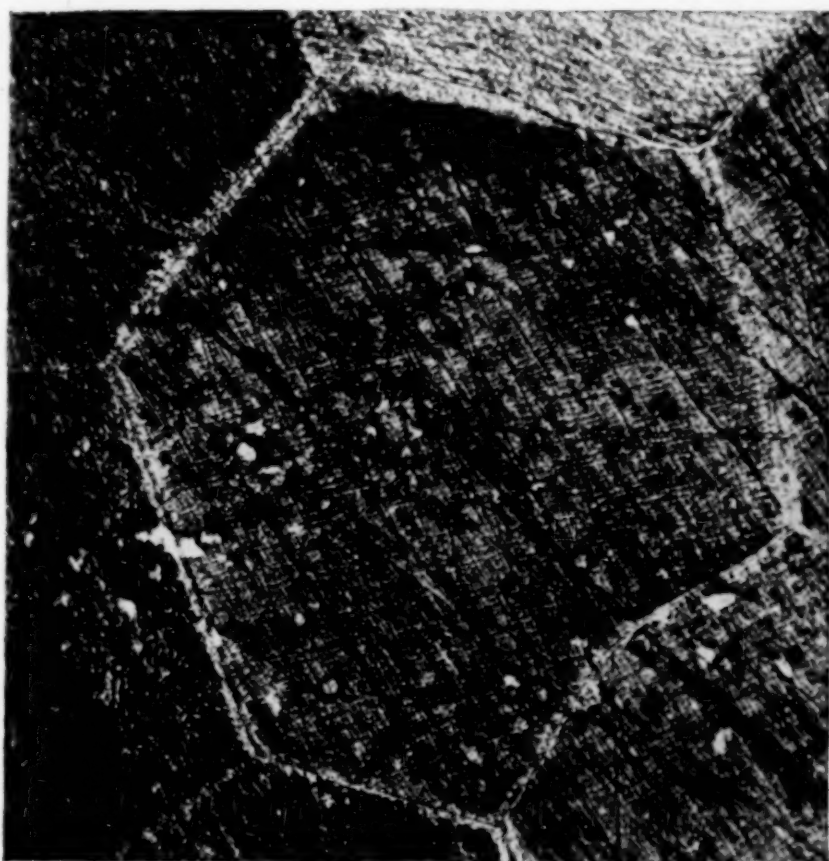


Fig. 4. 60% Pd. 40% Sb.
Vergr. 68. Exponiert bei 780°.

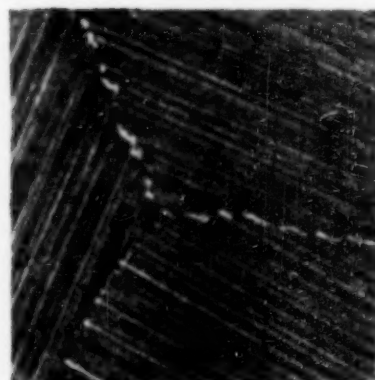


Fig. 5. 60% Pd. 40% Sb.
Vergr. 68.



Fig. 6. 56% Pd. 44% Sb.
Vergr. 180.



Fig. 7. 62.4% Pd. 37.6% Sb.
Vergr. 68.

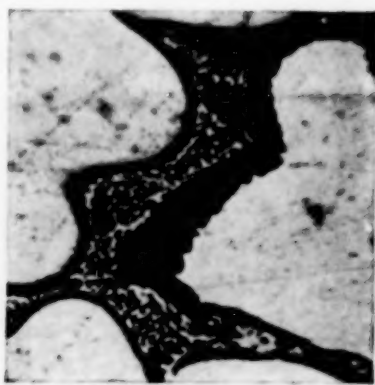
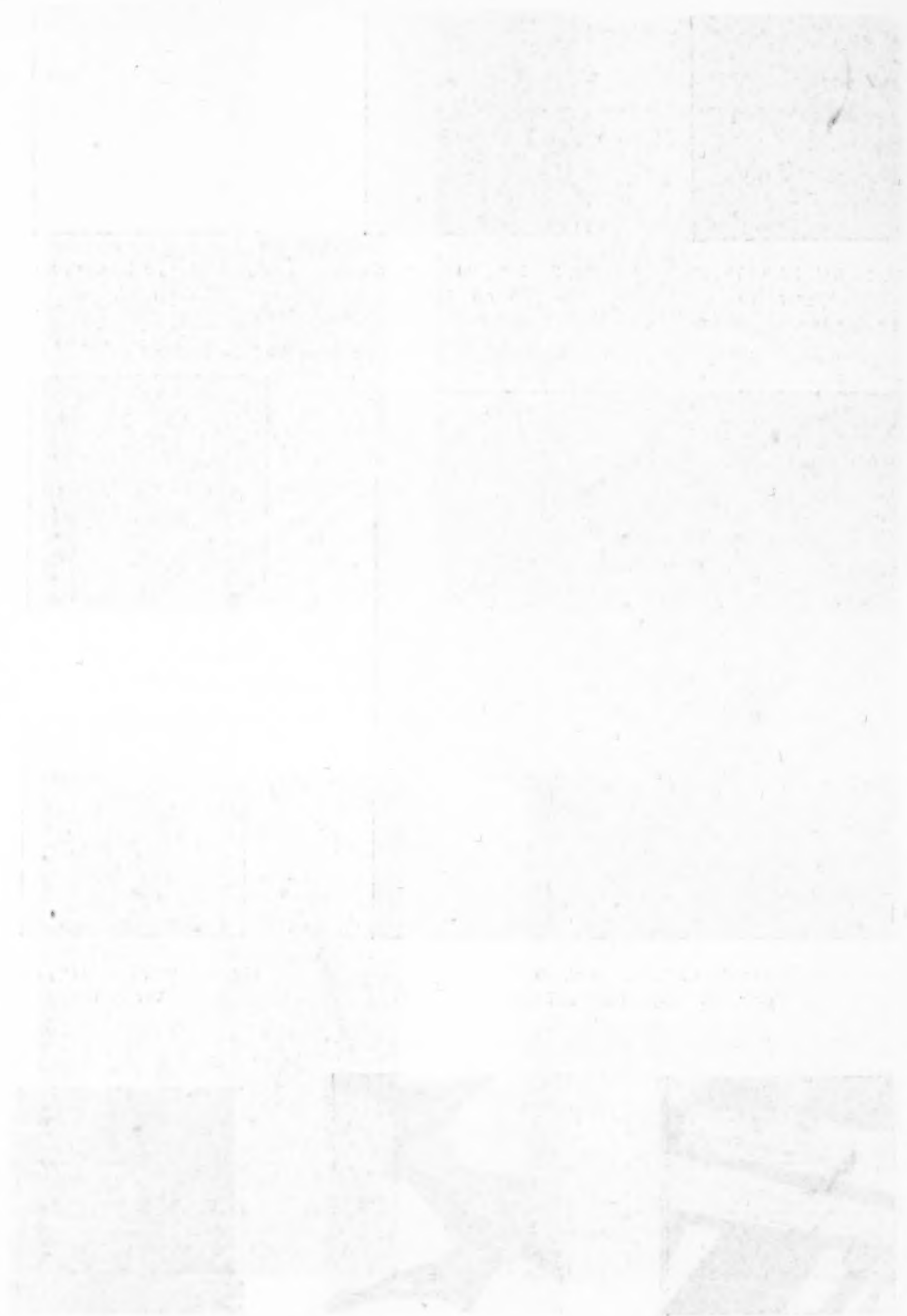


Fig. 8. 74.5% Pd. 25.5% Sb.
Vergr. 180.



Fig. 9. 77.5% Pd. 22.5% Sb.
Vergr. 180.

W. SANDER.



Einige von Leopold Foss in Leipzig und Hamburg

1860



Fig. 1.

Vergrößerung 68 \times



Fig. 2.

Vergrößerung 24 \times

Fig. 1 und 2: Künstliche Brandzone am Meteoreisen von Mt. Joy.



Fig. 3.

Grenze zwischen Brandzone
und unverändertem Kamazit.



Fig. 4.

Grenze zwischen der Brandrinde
und der Brandzone.

Fig. 3 und 4: Meteoreisen von Avče, Vergrößerung 68 \times

BERWERTH u. TAMMANN.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
100

Über die binären Systeme aus Tellur und Schwefel, und aus Tellur und Jod.

Von

F. M. JAEGER und J. B. MENKE.

Mit 4 Figuren im Text.

§ 1. Es wurde 1910 von dem ersten¹ von uns eine Abhandlung über das gegenseitige Verhalten von Tellur und Schwefel publiziert, während fast gleichzeitig eine ebensolche Untersuchung von PELLINI,² die leider unserer Aufmerksamkeit entgangen war, erschienen war. Seitdem hat CHIKASIGÉ³ in dieser Zeitschrift über das System aus Tellur und Schwefel ebenfalls Mitteilungen gemacht. Die nochmalige Veröffentlichung der älteren Experimente könnte demgemäß überflüssig erscheinen, jedoch sind in dieser, sowie in unserer neueren Arbeit über Tellur und Jod⁴ einige Details vorhanden, deren Bekanntheit von einigem Interesse ist. Übrigens sind die hauptsächlichsten Resultate der beiden anderen Forscher tatsächlich dieselben, wenigstens insoweit als es sich herausgestellt hat, daß zwischen Tellur und Schwefel keine Verbindungen aus binären Schmelzen sich bilden. Die Untersuchungen über Tellur und Jod sind ganz neue.

I. Tellur und Schwefel.

§ 2. Während die Beziehungen des Selens zum Schwefel der Hauptsache nach bekannt sind, sind die Meinungen über das gegenseitige Verhalten von Tellur und Schwefel noch ziemlich geteilte. Schon KLAPROTH⁵ hat sich mit dieser Frage beschäftigt; er sagt, daß beim Zusammenschmelzen des Tellurs mit Schwefel sich bleifarbig strahligkristallisierte Produkte bilden, die bei der Erhitzung

¹ F. M. JAEGER, *Proceed. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam* (1910), S. 602 bis 617.

² PELLINI, *Chem. Centrbl.* 80 II (1909), 790.

³ CHIKASIGÉ, *Z. anorg. Chem.* 72 (1911), 109.

⁴ F. M. JAEGER und J. B. MENKE, *Proceed. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam* (1912), S. 724.

⁵ KLAPROTH, *Orelle's Ann.* (1798), 191.

Schwefel verlieren, und dann in eine poröse, metallisch glänzende Masse übergehen, welche er für Tellursulfid ansieht. BERZELIUS¹ diskutierte 30 Jahre später die Frage aufs neue; zwar fand er, daß er aus den Schmelzen keine bestimmten Verbindungen isolieren konnte, aber er meinte nichtsdestoweniger auf die Existenz von Verbindungen TeS_2 und TeS_3 schließen zu müssen, die in den braunschwarzen Präzipitaten, die von Schwefelwasserstoff in den Lösungen von Telluriten und Telluraten erzeugt werden, vorhanden sein sollen. Zu diesem Schluß gelangte er wegen der Löslichkeit der genannten Niederschläge in Kalium- und Natriumhydroxydlösungen, in ganz analoger Weise, wie solches bei TeO_2 und TeO_3 der Fall ist.

BECKER² war der erste, der die genannten Präparate analysierte, und der wirklich zu dem Resultat kam, daß ihre Zusammensetzung mit TeS_2 , resp. TeS_3 , übereinstimmte. Er wies aber nach, daß man fast allen Schwefel daraus mit Schwefelkohlenstoff ausziehen kann: bei TeS_2 fand er im Rückstand 6.16% S statt 42.85%, und beim TeS_3 nur 3.69% S statt 33.4%. Er schließt daraus, daß die schwarzen Präzipitate nur Gemische sind, deren Zusammensetzung fast mit jener der angenommenen Verbindungen übereinstimmt. Dieselben entstehen nach ihm dann auch primär, als ephemäre Verbindungen, welche vom Lösungsmittel zersetzt werden. BERZELIUS³ und OPPENHEIM⁴ erhielten Doppelsulfide, denen sie die Formeln: $3\text{K}_2\text{S} + \text{TeS}_2$ beileigten. Später haben BRAUNER⁵ und GUTBIER⁶ wieder die Meinung vertreten, daß es sich hier in allen diesen Fällen um Gemische handelte.

§ 3. Seit DUMAS das Tellur in die Sauerstoffgruppe einsetzte, als erstfolgende Homologe des Selens, und er dadurch für das spätere natürliche System der Elemente die wohlbekannte Schwierigkeit in der Stellung des Tellurs in bezug auf das Jod schaffte, ist die Frage nach den Beziehungen zwischen dem Tellur einerseits, und dem Schwefel und Selen andererseits, wieder von größerem Interesse geworden. Dazu gesellte sich die Frage nach der Beziehung des Tellurs zu dem Jod. Denn es ist kein Zweifel jetzt mehr möglich, daß das Atomgewicht des Tellurs mit 127.6 größer ist, als das

¹ BERZELIUS, *Gilb.-Pogg. Ann.* 8 (1826), 413.

² BECKER, *Lieb. Ann.* 180 (1876), 257.

³ BERZELIUS, *Traité de Chimie* (1830).

⁴ OPPENHEIM, *Journ. prakt. Chem.* 71 (1857), 270.

⁵ BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* 67 (1895), 527.

⁶ GUTBIER, *Berl. Ber.* 34 (1901), 2114.

des darauffolgenden Jods. Auch die jüngsten alarmierenden Berichte von BROWNING und FLINT¹ über die komplexe Natur des Tellurs, welche uns — mit Rücksicht auf Erfahrungen bei der Hydrolyse des Tellurchlorids gewonnen, — mindestens sehr anfechtbar schienen, haben diese Meinung nicht zerstören können. Vor kurzer Zeit ist von anderer Seite die Unrichtigkeit dieser Versuche dann auch tatsächlich bewiesen,² und nach den exakten Bestimmungen von MARCKWALD und FOIZIK, BAKER und BENNETT, LENHER, HARCOURT und BAKER kann die elementare Natur des Tellurs wohl als unbestreitbar betrachtet werden.

Andererseits sind die Differenzen zwischen Tellur und Schwefel und Selen so stark in die Augen springend, daß RETGERS auf Grund der Isomorphie zwischen Telluraten und Osmiaten der Meinung war, das Tellur besser in die Gruppe der Platinmetalle zu stellen. Die Tellurate sind namentlich nicht isomorph mit den Sulfaten, Selenaten, Manganaten, Ferraten usw. Dagegen zeigte PELLINI später, wie beim $(C_6H_5)_2SeBr_2$ und $(C_6H_5)_2TeBr_2$ eine Isodimorphie vorhanden war, während NORRIS und MOMMERS eine direkte Isomorphie zwischen Selen- und Tellurdoppelchloriden und -bromiden des Dimethylamins nachwiesen.

Im Gegensatz hierzu sind aber auch viele Einwände gegen den dem Tellur gegebenen Platz im periodischen System geltend gemacht worden: so die abweichende Konstitution der Tellursäure, die wahrscheinlich als H_6TeO_6 aufgefaßt werden muß, und die total abweichende Hydratbildung bei den Telluraten, im Vergleich zu jener bei den Sulfaten und Selenaten. Es ist daher jedenfalls wünschenswert, die Stellung des Tellurs unter den übrigen Elementen näher bestimmen zu können. Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung des Tellurs in seinen Beziehungen zum Schwefel, sowie zum Jod vorgenommen.

§ 4. Das angewendete Tellur wurde aus $1\frac{1}{2}$ kg schon ziemlich reinem Tellur gewonnen, welches aller Wahrscheinlichkeit nach aus amerikanischen Erzen dargestellt war. Die folgenden Elemente waren als Verunreinigungen anwesend: Selen, Schwefel, Blei, Kupfer, Wismut, Eisen, Silicium und Spuren von Antimon, Zink und einigen

¹ BROWNING und FLINT, *Am. Journ. Sc.* [4] 28 (1909), 347; (4) 30 (1910), 209.

² MARCKWALD und FOIZIK, *Berl. Ber.* 43 (1910), 1710. — BAKER und BENNETT, *Trans. Chem. Soc.* 91 (1897), 1849. — LENHER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 31 (1899), 1. — HARCOURT und BAKER, *Trans. Chem. Soc.* 99 (1911); *Chem. News* 104 (1911), 260.

anderen Metallen. Die erste Reinigung geschah durch Oxydation mittels Königswasser, Verdampfen zur Trockne nachdem die Lösung filtriert worden war, mehrfachem Aufnehmen mit starker Salzsäure und Präzipitation der siedenden, verdünnten Lösung (nach Filtration) mittels SO_2 , wobei die ersten selenreichen Portionen jedesmal beiseite gelassen wurden.

Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt, wodurch die größte Menge des Selens schon abgeschieden wurde. Das amorphe Tellur



Kristallform des basischen
Tellurnitrats

Fig. 1.

wurde in zwei Portionen geteilt; die eine ward nach dem schönen von NORRIS, FAY und EDGERLEY¹ angegebenen Verfahren in basisches Tellurnitrat, $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)$, übergeführt und schließlich nach wochenlangem Wiederholen dieser Operationen ganz rein in Form des genannten Salzes erhalten. Durch vorsichtiges Erhitzen wurde daraus dann reinstes TeO_2 bereitet, dieses in reinster Salzsäure gelöst und daraus das Tellur mittels aus NaHSO_3 und Schwefelsäure hergestelltem SO_2 niedergeschlagen. Die zweite Portion wurde nach dem STAUDENMAYERSCHEN, von GUTBIER² modifiziertem Verfahren, mittels CrO_3 zu Tellursäure oxydiert, diese durch zwölfmal wiederholtes Präzipitieren mit starker Salpetersäure

gereinigt und schließlich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser in schönen Kristallen erhalten.

Es ist hierbei notwendig, jeden Überschuß an Chromsäure mittels Alkohol zu eliminieren, weil sonst die Chromsäure den Kristallen eine schwierig zu beseitigende Gelbfärbung erteilt. Die so erhaltene reine Tellursäure wurde dann mit Hydrazinhydrat völlig reduziert.

Das basische Tellurnitrat wurde bisher kristallographisch nicht untersucht. Die aus Salpetersäure erhaltenen Kristalle zeigten folgende Eigenschaften.

Farblose, stark glänzende, bis 5 mm lange Nadeln, welche meist nach {010} abgeplattet erscheinen. Ofters, namentlich in der Vertikalzone, zeigen sich Vizinalflächen, auch treten größere Winkel-

¹ NORRIS, FAY und EDGERLEY, *Amer. Chem. Journ.* 23, 105.

² GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 29 (1901), 22; 32 (1902), 96.

differenzen bei den verschiedenen Individuen auf. Die Messungen haben deshalb nur annähernden Wert.

Rhombisch-bipyramidal, $a:b:c = 0.590:1:0.607$.

Formen: $m = \{110\}$, $b = \{010\}$ und $p = \{120\}$, sehr glänzend; namentlich b glänzt stark und ist zu gleicher Zeit Spaltungsfläche. Dagegen sind $q = \{011\}$ und $s = \{021\}$ matt; $\{021\}$ fehlt übrigens in den meisten Fällen. Die Kristalle zeigen eine ausgesprochene Annäherung zu tetragonaler Symmetrie.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = * 61^{\circ} 5'$		—
$b:q = (010):(011) = * 58^{\circ} 44\frac{1}{2}'$		—
$m:p = (110):(120) = 19^{\circ} 25'$		$19^{\circ} 18\frac{1}{2}'$
$p:b = (120):(010) = 39^{\circ} 59'$		$40^{\circ} 2\frac{1}{2}'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) = 62^{\circ} 50'$		$62^{\circ} 31'$
$m:q = (110):(011) = 74^{\circ} 54'$		$74^{\circ} 43'$
$m:b = (110):(010) = 59^{\circ} 27\frac{1}{2}'$		$59^{\circ} 27\frac{1}{2}'$
$b:s = (010):(021) = 39^{\circ} 46'$		$39^{\circ} 29'$
$s:q = (021):(011) = 19^{\circ} 0'$		$19^{\circ} 16'$

Vollkommen spaltbar nach $\{010\}$.

Die optische Achsenebene ist $\{001\}$, mit der a -Achse als erste Mittellinie. Starke, rhombische Dispersion, mit $\rho < v$; der scheinbare Achsenwinkel in Zedernöl (1.51) war ca. 63° .

Schließlich ist zu bemerken, daß das mittels Hydrazinhydrat erhaltene Tellur sich von dem aus salzsaurer Lösung mittels SO_2 erhaltenem durch eine merkbar dunklere Farbe unterscheidet. Die Frage, ob solches nur eine Folge des Verteilungsgrades ist, oder einer vorliegenden Abänderung der amorphen Produkte, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

§ 5. Danach wurden die beiden so erhaltenen Tellurpräparate mit der fünf- bis sechsfachen Menge feingepulverten, frischen Cyankaliums gemischt, in großen Rosaschen Tiegeln während einiger Stunden in geschmolzenem Zustande gehalten, und zwar in einer Atmosphäre von Leuchtgas, welche im Innern eines großen Perrot-ofens hergestellt war. In einigen Monaten wurden in dieser Weise ungefähr 5 kg solcher Schmelzmassen erhalten. Dieselben wurden vorsichtig zerkleinert und in gut ausgekochtem Wasser, worüber eine Stickstoffatmosphäre stets vorhanden war, zu einer prachtvoll purpurfarbigen Flüssigkeit gelöst. Während des Schmelzens wird

der giftige Einfluß des in geringen Quantitäten gebildete Tellurwasserstoff nur allzusehr empfunden; ebenso auch die unangenehmen Folgen des Einatmens geringer Mengen TeCl_2 , während der Oxydation des Tellurs mit Königswasser: man atmet dann während Wochen die stark nach Knoblauch und Phosphin riechende Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ aus — eine Substanz, für die das Riechorgan unglaublich empfindlich zu sein scheint,¹ so daß man tatsächlich für die Umgebung ungenießbar wird!

Das durch Oxydation mittels reiner Luft aus diesen Lösungen abgeschiedene Tellur fällt aus dem K_2Te in schön kristallisierter Form aus.

Es ist schon sehr rein und namentlich frei von Selen, wie die äußerst empfindliche Jodkaliumreaktion von NORRIS c. s. bewies, sowie die Unmöglichkeit das TeO_2 in stark salzsaurer Lösung mittels Hydroxylamin zu reduzieren. Alles Selen ist als KCNSe entfernt worden, während das Tellur gänzlich als K_2Te vorhanden war, woraus es durch die von allen Verunreinigungen befreite Luft in langen Nadeln freigemacht wird.

Es wurde dann das getrocknete Präparat in kleinen Portionen destilliert, und zwar durch aufeinanderfolgende Propfen aus gereinigtem Asbest, die zu evakuierten Röhren aus Hartglas in einem Gasofen erhitzt wurden; es genügt für diesen Zweck eine Wasserstrahlluftpumpe. Es wurde diese Destillation öfters, — bis sechs oder sieben Male — wiederholt, und zwar jedesmal mit ungefähr 10 g. Das so erhaltene Tellur ist silberweiß, schön kristallisiert und dem Antimon in vielen Hinsichten ähnlich.

Die Schmelzversuche mit Schwefel und Jod wurden mit dem aus Tellursäure gewonnenen Produkt ausgeführt.

Das Jod war mehrmals in der üblichen Weise (STAS) gereinigt. Der Schwefel war zweimal aus siedendem Toluol umkristallisiert und

¹ Über die physiologischen Wirkungen des Tellurs sind die Meinungen noch ziemlich geteilt. Während das Selen in seiner eigentümlichen, nervenzerstörenden Giftigkeit fast dem Arsenikum gleich zu kommen scheint, behaupten CZAPEK und WEILL (*Chem. Centrbl.* 2 (1893), 1098, daß das Tellur wegen der viel schnelleren Reduktion der Tellurverbindungen und der dadurch veranlaßten Lokalisation im Organismus, relativ harmlos ist. Die hiesigen Erfahrungen beweisen aber unzweideutig, daß das Tellur giftig ist, aber daß die individuelle Empfindlichkeit innerhalb sehr weiter Grenzen variiert. Namentlich ist der Tellurwasserstoff äußerst giftig, während andere Tellurverbindungen (TeCl_2 , TeO_2) mehr durch ihren Übergang in übelriechende Stoffe belästigend sind. Jedenfalls ist Vorsicht geboten!

dann während mehrerer Stunden in feingepulvertem Zustande im Trockenschrank auf 90° erhitzt worden.

§ 6. Die Schmelzversuche mit Schwefel wurden in Röhren aus Hartglas vorgenommen, die in einem Sandbade in einem mit Asbest verschlossenen Gasofen hineingestellt waren. Alle Versuche wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt; der Stickstoff war aus Kaliumnitrit und Salmiak bereitet und mittels alkalischer Pyrogallol- bzw. Natriumhypersulfitlösung von allem Sauerstoff beraubt. Die Kühlung des Ofens konnte durch Einschalten oder Ausnehmen von den verschließenden Asbestpfropfen und Chamottestückchen mit einer beliebigen Geschwindigkeit geheizt oder gekühlt werden. Das Thermoelement war aus 0.3 mm dickem Platin-Platinrhodiumdraht angefertigt; die kalte Lötstelle stand in Eis und die Eichung geschah durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Zinn, Blei, Wismut, Cadmium, Zink, Antimon und Silber. Mangels einer geeigneten Kompensationsvorrichtung mußte ein Zeigergalvanometer von Siemens & Halske zum Ablesen der elektromotorischen Kraft angewendet werden wobei eine Linse die Genauigkeit etwas vergrößern konnte. Es ergaben sich bei der Bestimmung größere Schwierigkeiten; erstens, weil bei tellurreichen Gemischen größere Aufmerksamkeit erforderlich war, um dem Abdestillieren von Schwefel vorzubeugen, und zweitens bei den schwefelreichen Komplexen durch die große Zähigkeit und geringe Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelzen; namentlich bei Gemischen mit mehr als 80 % S werden die Bestimmungen unscharf, so daß einige davon nur die Erstarrungspunkte zeigten. Bei Wiederholung der Experimente konnte aber dennoch eine ganze Anzahl reproduzierbarer Werte erhalten werden. Die Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

§ 7. Es folgt aus diesen Zahlen, sowie aus dem Diagramm der Fig. 2, daß die Elemente Schwefel und Tellur aus ihren gemeinschaftlichen Schmelzen keine Verbindungen, sondern bloß Mischkristalle und dann auch nur in relativ kleinen Konzentrationen bilden: der Hiatus ist sehr beträchtlich.

Das Zustandsdiagramm ist dasjenige, das man bei isodimorphen Substanzen mehrfach beobachtet hat. Die Mischbarkeit ist an der Schwefelseite beträchtlich geringer als an der Tellurseite, wo anscheinend bis 25 % S in die feste Lösung eingehen kann. Die Temperatur des eutektischen Punktes ist 108° C bei einem Gehalt von ca. 2 % Te; die Erstarrungsdauer nimmt, soweit solches be-

Binäre Schmelzkurve von Tellur und Schwefel.

Mol.-% S	Gew.-% S	Anfangs- Erstarrungspunkt	End- Erstarrungspunkt	Zeitdauer
0	0	452 $\frac{1}{2}$	—	—
5	1.3	440	437	—
10	2.7	435	430	—
15	4.2	431	423	—
20	5.9	426	—	—
25	7.7	421	—	0
30	9.7	413	103	30
35	11.9	401	102	60
40	14.4	394	106	80
45	17.1	389	104	—
50	20	387	105	100
55	23.5	385	105	—
60	27.4	374	109	—
65	31.7	368	101	145
66.67	33.4	366	105	160
70	36.9	361	105	—
75	43	348	108	180
80	50	339	109	180
85	58.7	—	110	210
90	69.3	288	108	230
95	82.7	—	109	260
98	92.4	—	110	—
100	100	115	—	—

merkbar war, mit steigendem Schwefelgehalt fortwährend zu bis ganz in die Nähe des reinen Schwefels. Die schwefelreichen Misch-

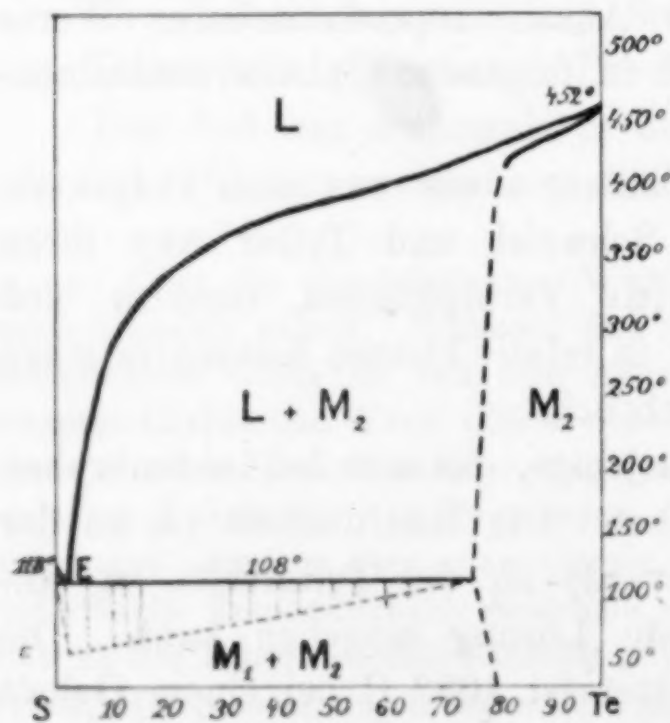


Fig. 2

kristalle sind hell rosa gefärbt; da sehr kleine Quantitäten Tellur den Schwefel schon intensiv rot färben, so muß ihr Gehalt an Tellur äußerst geringfügig sein. Sie zeigen die Nadelform des monoklinen Schwefels und die eutektische Transformation läßt sich in den Schmelzen sehr schon beobachten. Die monoklinen schwefelreichen Mischkristalle scheinen bei niedriger Temperatur in die rhombische Form transformiert zu werden.

Von Verbindungen zwischen Tellur und Schwefel ist unter diesen Umständen absolut nichts zu bemerken; auch bei niedrigeren Temperaturen werden keine Wärmetönungen mehr beobachtet.

Die Schmelzen der tellurreichen Gemische sind dunkel schwarzbraun und in dünneren Schichten gelbbraun; die schwefelreichen Gemische aber sind im Gegensatz hierzu bis zu dem Erstarrungspunkt dünnflüssig.

§ 8. Faßt man dasjenige, was bis jetzt mit Rücksicht auf das Verhalten der Elemente Schwefel, Selen und Tellur beim Zusammenschmelzen bekannt ist, zusammen, dann läßt sich sagen, daß in dieser Hinsicht dem Tellur tatsächlich die Stelle gebührt, welche ihm von DUMAS angewiesen wurde. Schwefel und Selen bilden nach RINGER¹ eine trimorphe Mischungsreihe, Selen und Tellur nach PELLINI und VIO² eine lückenlose Reihe trigonaler Mischkristalle; es entstehen aber keine Verbindungen, wie man, wenigstens bei den mittleren Elementengruppen des periodischen Systems, erfahrungsgemäß hätte erwarten können. Bei Schwefel und Selen ist die Sachlage etwas verwickelter, weil dort drei statt zwei heteromorphe Kristallarten auftreten. Stellt man sich auf den Standpunkt RETGERS, nach dem mit jeder dieser Kristallformen eine labilere, in freiem Zustande meistens nicht weiter bekannte Form korrespondiert, dann ist die Isotrimorphie im Falle von Selen und Schwefel sicherlich komplizierter als die Dimorphie von Schwefel und Tellur. Denn von den beiden monoklinen Reihen beim System S + Se ist die eine nach MUTHMANN³ analog der γ -Form des Schwefels, während die trigonale Reihe die Form des metallischen Selens besitzen sollte. Nun ist aber keine der jetzt bekannten monoklinen Modifikationen des Selens isomorph mit einer monoklinen Modifikation des Schwefels,⁴ während auch die trigonale sogenannte ϵ -Form des Elementes von der trigonalen Form des Selens verschieden ist. Vom RETGERSschen Standpunkte wäre daher beiden Elementen eine weitere monokline, unbekannte Form zu erteilen.

Dagegen hat man offenbar bei den trigonalen Tellur-Schwefelgemischen mit derselben labileren trigonalen Form des Schwefels zu

¹ RINGER, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 183.

² PELLINI u. VIO, *Gazz. Chim. It.* **II** (1906), 476.

³ MUTHMANN, siehe die Abhandlung RINGERS.

⁴ GROTH, *Chem. Krist.* **1** (1906), 23—25.

schaffen wie bei der Untersuchung RINGERS, und es wäre also nur noch eine labilere monokline Modifikation des Tellurs anzunehmen.

Auch die Untersuchung von PELLINI und VIO (l. c.) bringt dabei keine weiteren Komplikationen; die beiden Elemente sind dabei in jedem Verhältnis zu einer und derselben trigonalen Reihe vereinigt, während es nur allein die schwefelreichen Gemische des Selen und Tellurs sind, welche Lücken bei der Mischung im festen Zustande zeigen.

Es ist denn wohl der Schluß gestattet, daß die Elemente Schwefel, Selen und Tellur eine natürliche Triade bilden, welche einander näherstehen als z. B. der zu derselben Gruppe gehörige Sauerstoff zu jedem dieser drei Elemente steht. Von wahren „Verbindungen“ ist erst die Rede, wenn die drei Elemente mit dem Sauerstoff zusammentreffen.¹

§ 9. Es erhebt sich jetzt noch die Frage, was man von den Tellur-Schwefelkomplexen, die man bei gewöhnlicher Temperatur mittels H_2S aus den Lösungen der Tellurverbindungen, aus den Telluriten und Telluraten erhalten kann, zu denken hat? Und was die von OPPENHEIM und BERZELIUS erhaltenen sogenannten Doppelsulfide bedeuten?

Erstens gelang es bald zu zeigen, daß das Element Tellur selbst, und zwar am besten die amorphe Modifikation, in einer Lösung von Alkali- oder Ammoniumsulfid bei Erhitzung ohne Rückstand löslich ist; daß übrigens diese Löslichkeit mit steigender Konzentration des Sulfids zunimmt, und daß schließlich die Löslichkeit auch größer wird, wenn man von vornherein Kaliumhydroxyd der Lösung des Sulfids zusetzt. Es entstehen dann hellfarbige, beim Erhitzen etwas röter werdende gelbe Lösungen, die durch die Luft bald oxydiert werden unter Abscheidung eines schwarzen Präzipitats; sie reagieren, auch wenn kein Kaliumhydroxyd zugesetzt ist und Sättigung an Tellur vorliegt, noch immer alkalisch und liefern mit HCl unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein schweres schwarzes Präzipitat, das noch Te und S enthält und in Kaliumhydroxyd löslich ist. Die Analyse ergab wechselnde Zusammensetzung: der Tellurgehalt bewegt sich zwischen 46.9% und 80.9% Te .

Danach wurde die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf

¹ Es ist z. B. auch bekannt, wie O und S einander in organischen Verbindungen fast nie isomorph vertreten, während S , Se und Te dieses nach PELLINI, NORRIS, TUTTON u. a. tatsächlich zu tun imstande sind.

mehrere Tellurderivate untersucht: auf basisches Nitrat, auf in absolutem Alkohol suspendiertes, sehr fein verteiltes Dioxyd, auf Dioxyd in salzsaurer Lösung, auf Tellursäure in wässriger Lösung, und auf die aus TeO_2 resp. aus Tellursäure erhaltenen Lösungen von Telluriten und Telluraten. Aus der alkalischen Suspension des TeO_2 wurde ein gut aussehendes, etwas kristallinisch scheinendes Produkt erhalten von blauschwarzer Farbe; die Analyse lieferte 80.1%, später 80.9% Te, während für TeS 79.9%, für TeS_2 66.6% und für TeS_3 57% Te berechnet wird. Die Zusammensetzung nähert sich daher am dichtesten zu TeS , aber mit einem Überschuß an Tellur.

Die Tellursäure wurde in der Kälte nicht reduziert. Das in Salzsäure gelöste TeO_2 liefert ein schwarzes Präzipitat mit 71.2% Te, also wieder zwischen TeS und TeS_2 gelegen.

Das basische Nitrat wird durch H_2S schnell, aber bloß an der Oberfläche angegriffen; aber es löst sich in siedendem Schwefelammon und die Lösung liefert beim Verdampfen im Vakuum harte, hellgelbe Nadeln, die sich im Vakuum unzersetzt umkristallisieren lassen. Die grünlichgelben Nadeln lösen sich in Wasser leicht zu einer gelben, stark alkalischen Lösung, die an der Luft sehr schnell oxydiert wird; auch die Kristalle selbst werden an der Luft bald gänzlich schwarz. Die Analyse gab einen schwankenden Gehalt an Tellur; einmal fanden wir 20.1% (NH_4), 42% Te und 37.9% S, ungefähr korrespondierend mit $(\text{NH}_4)_6\text{Te}_2\text{S}_7$.¹

In analoger Weise wurden die Kaliumsalze bereitet aus Tellurit oder Tellurat mittels H_2S , Lösen des Niederschlags in der mit H_2S gesättigten Lösung oder in KOH und nachfolgendem Sättigen mit H_2S . Die Lösungen wurden im Vakuum eingeengt und über Kalk und Vakuumexsikkator auskristallisiert. Dem Anschein nach entstehen immer dieselben gelben Verbindungen, in Rosetten von harten, feinen Nadeln sich ausscheidend; sie riechen feucht stark nach Schwefelwasserstoff und lösen sich zu gelben, äußerst oxydierbaren

¹ Die Analyse solcher Komplexe ist eine sehr zeitraubende Angelegenheit. Bei der Reduktion des Tellurs in ammoniakalischer Lösung mit Hydrazinhydrat findet die Reaktion immer unvollständig statt und es bleibt kolloidales Tellur mit stahlblauer Farbe in Lösung, das aber mit Säure gewöhnlich niedergeschlagen werden kann. Es enthält dann aber die Lösung immer noch Tellur, und in ammoniakalischer Lösung tritt bei erneutem Zusatz von Hydrazinhydrat wieder die Blaufärbung auf, so daß man die Reaktion öfters wiederholen muß. Der zweite von uns wird in kurzer Zeit über diese Reduktion als Zeitreaktion einige Daten publizieren.

Lösungen. Auch die Kristalle werden schnell oxydiert, wobei sie erst grüngelb und später schwarz werden.

Die Verbindungen zeigen keine konstante Zusammensetzung; es wurde z. B. gefunden: 35.4 % Te, 33.5 % Te, 33.4 % S und 33.1 % K; in einem anderen Falle: 44.7 % Te, 31.47 % S und 23.7 % K; bei höherer Temperatur: 37.5 % Te, 34.3 % S und 28.1 % K.

Das ganze Verhalten ist in großen Zügen analog dem der Polysulfide der Alkalimetalle gegen Schwefel, wo nach KÜSTERS¹ Untersuchungen sehr komplizierte Gleichgewichte zwischen verschiedenen Polysulfiden und den Dissoziationsprodukten vorliegen müssen; und auch dem des Selen gegenüber Sulfidlösungen, wo, wie MESSINGER² fand, ein Teil des Schwefels der hier vorhandenen komplexen Schwefelschwefelwasserstoffsäuren, vom Selen substituiert werden kann zu Verbindungen wie Na_2SSe usw., also vom Trisulfidtypus. Auch das Verhalten des amorphen Tellurs den Sulfidlösungen gegenüber, stimmt mit der Auffassung, daß es sich hier um Salze von komplexen Tellurschwefelwasserstoffsäuren handelt, welche in solchen Lösungen miteinander in Dissoziationsgleichgewicht stehen und obendrein stark hydrolytisch gespalten sind.

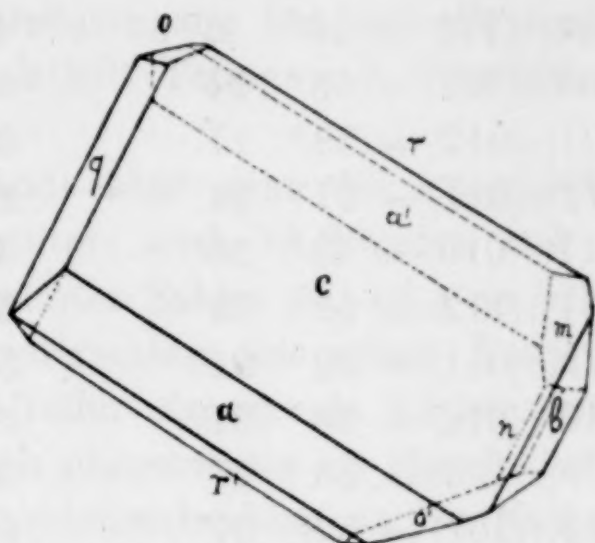
§ 10. Während nun diese Verbindungen im allgemeinen in nichtmeßbarer Form auftreten (das Kaliumsalz wurde einige Male in schönen rhombischen Parallelpipeden, mit schwacher Doppelbrechung und ohne merklichen Dichroismus erhalten), gelang es, durch Lösen des aus Kaliumtellurit mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen schwarzen Präzipitats, in einer Lösung von reinem Bariumsulfid, schließlich sehr große, gelbe, flächenreiche Kristalle eines Ba-Salzes zu erhalten, dessen Analyse zwar nicht immer genau dieselben Werte lieferte, dessen Zusammensetzung sich aber doch in der Nähe von $\text{Ba}_3\text{S}_7\text{Te}_2$ bewegte; ein einziges Mal wurde genau 45.8 % Ba, 25 % S und 29.1 % Te gefunden. Die genau untersuchten Kristalle zeigten einen so vollkommenen Bau, daß sie wohl nicht als Mischphasen, aber sicherlich als die einer einzigen, wohldefinierten Verbindung anzusehen sind.

Große, gelbe, sehr durchsichtige Kristalle (Fig. 3), welche an der Luft relativ stabil sind, aber nach längerer Zeit grau werden. Der Bau ist ziemlich gut, und die Winkelwerte sind konstant. In

¹ KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* **44**, 431.

² MESSINGER, *Berl. Ber.* **30** (1897), 805.

feuchter Luft riecht die Verbindung stark nach Schwefelwasserstoff; sie wird vom Wasser zersetzt unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers, das Tellur nebst Schwefel enthält.



Kristallf. von: $3\text{BaS} + 2\text{TeS}_2$.

Fig. 3.

Triklin-pinakoidal.

$$a:b:c = 1.6835:1:1.5515$$

$$\begin{array}{ll} A = 109^\circ 43' & \alpha = 113^\circ 7\frac{1}{2}' \\ B = 122^\circ 10\frac{1}{2}' & \beta = 124^\circ 13' \\ C = 90^\circ 32' & \gamma = 77^\circ 39' \end{array}$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, stark vorherrschend; $a = \{100\}$ und $b = \{010\}$, ungefähr gleich stark ausgebildet und gut glänzend; $q = \{0\bar{1}1\}$ und $r = \{\bar{1}01\}$, gleich stark entwickelt als b und a und scharfe Reflexe gebend; $o = \{11\bar{2}\}$, glänzend und relativ groß; $n = \{01\bar{2}\}$, klein und glänzend; $w = \{11\bar{1}\}$, klein und untergeordnet, meist mit nur einer Fläche anwesend; $m = \{\bar{1}10\}$, gut entwickelt und glänzend, und meist nur mit einer Fläche anwesend.

Der Habitus ist dicktäflig nach $\{001\}$ mit geringer Streckung nach der b -Achse. Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Es wurden die folgenden Winkelwerte gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$a:b = (100):(010) =$	$89^\circ 281'$	—
$b:c = (010):(001) =$	$70^\circ 17'$	—
$c:a = (001):(100) =$	$57^\circ 49\frac{1}{2}'$	—
$c:r = (001):(\bar{1}01) =$	$53^\circ 46\frac{1}{2}'$	—
$c:q = (001):(0\bar{1}1) =$	$65^\circ 45'$	—

	Gemessen:	Berechnet:
$o:b = (11\bar{2}): (010) =$	$67^{\circ} 32'$	$67^{\circ} 36'$
$r:b = (\bar{1}01): (010) =$	$68^{\circ} 47'$	$68^{\circ} 47\frac{1}{3}'$
$a:q = (100): (0\bar{1}1) =$	$67^{\circ} 29'$	$67^{\circ} 26'$
$c:o = (001): (\bar{1}\bar{1}2) =$	$50^{\circ} 5'$	$49^{\circ} 49'$
$a:r = (\bar{1}00): (\bar{1}01) =$	$68^{\circ} 24'$	$68^{\circ} 24'$
$c:n = (00\bar{1}): (01\bar{2}) =$	$38^{\circ} 17'$	$38^{\circ} 27'$
$n:q = (01\bar{2}): (01\bar{1}) =$	$27^{\circ} 24'$	$27^{\circ} 18'$
$q:b = (01\bar{1}): (010) =$	$43^{\circ} 56'$	$43^{\circ} 58'$
$r:o = (10\bar{1}): (11\bar{2}) =$	$52^{\circ} 35'$	$52^{\circ} 47'$
$o:q = (11\bar{2}): (01\bar{1}) =$	$32^{\circ} 21'$	$32^{\circ} 19'$
$m:b = (\bar{1}10): (010) =$	$33^{\circ} 51'$	$33^{\circ} 37'$
$m:a = (\bar{1}10): (\bar{1}00) =$	$56^{\circ} 41'$	$56^{\circ} 55'$
$m:r = (\bar{1}10): (\bar{1}01) =$	$59^{\circ} 37'$	$59^{\circ} 32\frac{1}{2}'$
$m:q = (\bar{1}10): (01\bar{1}) =$	$35^{\circ} 10'$	$35^{\circ} 21\frac{1}{2}'$
$\omega:b = (11\bar{1}): (010) =$	$40^{\circ} 55'$	$40^{\circ} 47'$
$\omega:c = (11\bar{1}): (001) =$	$85^{\circ} 46\frac{1}{2}'$	$85^{\circ} 48\frac{1}{3}'$
$\omega:a = (11\bar{1}): (100) =$	$74^{\circ} 28'$	$74^{\circ} 30\frac{1}{2}'$
$\omega:q = (11\bar{1}): (01\bar{1}) =$	$38^{\circ} 5'$	$38^{\circ} 3\frac{1}{2}'$

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung läßt nichts zu wünschen übrig.

Es wurden keine Ätzfiguren erhalten; die Symmetrie kann daher auch wohl triklin-pedial sein, mit Rücksicht auf die polare Entwicklung einiger Formen. Die Lage der optischen Achsen-ebene konnte nicht festgelegt werden. Die Lage der optischen Hauptrichtungen ist eine solche, daß der Auslöschungswinkel auf $\{001\}$, mit der Kante $(001):(\bar{1}01)$ ca. 15° , dagegen derjenige auf $\{\bar{1}01\}$ mit derselben Kante ca. 12° war. Auf $\{001\}$ neigt die Hauptrichtung dann von links vorne nach rechts hinten, und auf $\{\bar{1}01\}$ von rechts oben nach links unten.

Versuche, die mit dieser Verbindung analoge Schwefelverbindung Ba_3S_9 oder BaS_3 , aus BaS und Schwefel in wässriger Lösung zu erhalten, gaben keine guten Resultate.

§ 11. Bei der Elektrolyse einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes, wobei die Platinschale als Kathode, und eine scheibenförmige Platinelektrode als Kathode fungierte, machte es den Eindruck, als würde das Tellur an beiden Elektroden ausgeschieden. Es ist aber die Ausscheidung an der Anode eine Oxydationserscheinung. Die Spannung war 2.6 Volt, und die beobachtete

Stromstärke 0.05 Amp.; der Sauerstoff der Anode oxydiert nun die so äußerst empfindliche Lösung, unter Abscheidung schwarzer Tellur-Schwefelkomplexe, die teilweise an der Anode haften, teilweise sich über ihr, an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln. Bei längerem Stromdurchgang löst sich die ausgeschiedene Substanz wieder auf; sie enthält Tellur und Schwefel in nichtkonstantem Verhältnis.

An der Kathode aber geht die Ausscheidung der schwarzen Substanz immer weiter; nach 12 Stunden war nur noch ein ganz kleiner Teil des gelösten Salzes (ca. 1.5 g in 50 ccm Wasser) zersetzt. Der schwarze Niederschlag ist reines Tellur, und man könnte geneigt sein, das Tellur darum als Kation aufzufassen. Es kann aber dieser Versuch ebensowenig als Beweis dafür angeführt werden, als z. B. die Antimonausscheidung an der Kathode bei der Elektrolyse des Natriumsulfoantimoniats,¹ wo sicherlich das Antimon ein Bestandteil des Anions ist, aber es sich einfach um eine sekundäre chemische Spaltung handelt, wobei Sb in Freiheit gesetzt wird. Nur wenn sehr wenig Alkalisulfid in der Lösung vorhanden war, bewegt sich das Anion SbS_4''' zur Anode. Offenbar handelt es sich hier um einen analogen Fall, wo der entwickelte Wasserstoff z. B. das Tellur niederschlägt. Jedenfalls aber beweist der Versuch nicht die eventuelle Unrichtigkeit der Auffassung, daß die genannten Salze als Derivate der komplexen Tellurschwefelwasserstoffsäuren zu betrachten wären.

§ 12. Man kann daher kurz die Sachlage in folgender Weise zusammenfassen:

1. Tellur und Schwefel bilden miteinander keine Verbindungen, aber nur innerhalb gewisser Grenzen Mischkristalle.

2. Die Elemente Tellur, Selen und Schwefel verhalten sich den Alkali- und Erdalkalisulfiden gegenüber gänzlich analog. Sie veranlassen die Bildung von Salzen der komplexen Sulfo-, Seleno- oder Telluro-Schwefelwasserstoffsäuren von verschiedenen Typen; es ist unnötig, dabei die intermediäre Bildung von Selenschwefel- oder Tellurschwefel-, „Verbindungen“ anzunehmen.

3. Die Stellung des Tellurs in der Schwefelgruppe, wie sie von DUMAS ausgesprochen, ist gänzlich gerechtfertigt; die drei Elemente Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Triade, deren Glieder sich näher stehen, als jeder davon zum Sauerstoff.

¹ OST U. KLAPPROTH, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1900, 827.

II. Tellur und Jod.

§ 13. Es fragt sich in erster Instanz, wie es mit dem Verhalten der Elemente der Sauerstoffgruppe dem Jod gegenüber gestellt ist?

Wenn man den Sauerstoff selbst vorläufig außer Betracht läßt, weil jedenfalls gut charakterisierte Verbindungen mit Jod, wie z. B. das J_2O_5 , sicher konstatiert sind, dann läßt sich weiter sagen, daß die Neigung der Elemente Schwefel, Selen und Tellur zur Bildung von Verbindungen mit dem Jod, jedenfalls nicht sehr ausgesprochen ist.

Jodide des Schwefels sind viele erwähnt worden, wie z. B. S_3J_2 ,¹ S_2J_3 ,² SJ_3 ,³ SJ_6 ,⁴ SJ_2 .⁵ Nach längerer Diskussion über deren Existenz ist es nun wohl sicher, daß es sich hier um Gemische handelt, und die rezenten Untersuchungen von SMITH und CARSON⁵ und von EPHRAIM⁶ haben den endgültigen Beweis gebracht, daß sich aus binären Verbindungen von S und J keine Verbindungen ausscheiden. Das Jod kann 7—8 % S in fester Lösung aufnehmen, aber es gibt weiter nur noch ein Eutektikum mit 81.3 Molekularprozent Schwefel und bei 65.7° C. Der Schmelzpunkt von 66° C, welchen GROSOURDY dem S_3J_2 beilegt, ist deshalb offenbar nur die eutektische Temperatur. Auch die früher erwähnten „Doppelverbindungen“ dieser Schwefeljodide mit As_2S_3 und SnJ_4 sind nichts als Mischungen.

In ganz analoger Weise findet man Jodide des Selens beschrieben, wie z. B. SeJ_2 und SeJ_4 .⁷ TROMMSDORFF aber erwähnt, daß diese durch Zusammenschmelzen erhaltenen Produkte, alles Jod mittels Alkohol ausziehen lassen; und GUYOT beobachtete, daß

¹ GROSOURDY, *Journ. de Chim. Médic.* 9, 429; LAMERS, *Journ. f. prakt. Chem.* 84 (1861), 349; EMERSON, MAC IVOR, *Chem. News* 86 (1902), 5.

² LINEBARGER, *Amer. Chem. Journ.* 17 (1895), 33; BOULOUCH, *Compt. rend.* 136 (1903), 577; PRUNIER, *Journ. Pharm. Chem.* [6] 9 (1899), 421.

³ GAY-LUSSAC, *Ann. de Chim. et Phys.* 88 (1813), 319; GUTHRIE, *Journ. Chem. Soc.* 14 (1862), 57; MENCKE, *Chem. News* 39 (1879), 19; MAC LEOD *Chem. News* 66 (1892), 111.

⁴ Mit Ausnahme der schon Genannten noch: RATH, *Pogg. Ann.* 110 (1860), 116; HENRY, *Journ. Pharm. Chem.* 13 (1848), 403.

⁵ SMITH u. CARSON, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 61 (1908), 200.

⁶ EPHRAIM, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 338.

⁷ TROMMSDORFF, *N. Journ. Pharm.* [2] 12 (1826), 45; SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 129 (1863), 627; GUYOT, *Compt. rend.* 72 (1871), 685.

sich beim Erhitzen das Jod verflüchtigt. SCHNEIDERS SeJ_4 wurde nach verschiedenen Methoden dargestellt: aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{SeBr}_4$, aus $\text{SeO}_2 + \text{HJ}$ und durch Zusammenschmelzen von $\text{Se} + \text{J}$. In allen Fällen war der Charakter zweifelhaft, und es ist die geringe Stabilität dieser sogenannten Verbindungen jedenfalls verdächtig.

Es ist also von vornherein sehr wahrscheinlich, daß es sich hier wie beim Schwefel einfach um Gemische handelt, mit einer eutektischen Temperatur in der Nähe von 70° . Vor kurzem ist eine solche Sachlage auch tatsächlich von PELLINI und PEDRINA¹ festgestellt worden, welche zeigten, daß sich aus binären Schmelzen nur Mischkristalle ausscheiden.

§ 14. Die analoge Frage beim Tellur hat nun Interesse aus mehreren Gesichtspunkten. Der erste von uns² hat bereits früher aus dem Verhalten des Tellurs zum Schwefel geschlossen, daß die Stellung des Tellurs in der Sauerstoffgruppe als Analogon des Schwefels und Selens, eine ganz berechnete ist. Es wäre dann auch ein analoges Verhalten des Tellurs dem Jod gegenüber zu erwarten, wie es bei den Elementen S und Se festgestellt wurde. Dann aber war eine solche Sachlage in Widerspruch mit den Angaben über Tellurjodide, welche in der Literatur gefunden werden. Wäre dagegen wieder Erwarten vielleicht eine Verbindung mit unbeträchtlicher Dissoziation in der Schmelze, wirklich vorhanden, so ließe sich vielleicht ersehen, ob das Atomgewicht des Jods größer oder kleiner als das des Tellurs war, und jedenfalls ist die ganze Sachlage von Interesse, wegen der Stellung des Tellurs unmittelbar neben dem Jod.

Was nun die angeblichen Verbindungen der beiden Elemente angeht, so findet man seit BERZELIUS³ in der Tat mehrere Tellurjodide erwähnt: TeJ_2 , TeJ_4 , TeJ_6 ; die letztere Verbindung wurde zwar niemals rein erhalten, aber BERZELIUS vermutet ihre Existenz in der braunen Flüssigkeit, die man aus Tellursäure und Jodwasserstoff erhält. Das TeJ_2 würde eine leicht schmelzbare Substanz sein, mit einem Schmelzpunkt von ca. 80°C , welche beim Erhitzen von

¹ PELLINI u. PEDRINA, *Atti dei Lincei* [5] 17 II, 78; *Chem. Centrbl.* II (1908), 1010.

² F. M. JAEGER, *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam* 1910, S. 606—620.

³ BERZELIUS, *Ann. de Chim. et Phys.* 58 (1835), 113, 150, 225, 282; METZNER, *Ann. de Chim. et Phys.* [7] 15 (1898), 203; WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 428; GUTBIER u. FLURY, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 31, 108; HAMPE, *Journ. Chem. Soc.* 54 (1888), 887.

ein Atom Te mit etwas mehr als ein Atom J sublimiert: sie verliert leicht Jod und es hinterbleibt endlich ein jodhaltiges Tellur.

TeJ_4 kann in Form eines Jodhydrats: $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} + 8\text{H}_2\text{O}$ aus TeO_2 und starker Jodwasserstoffsäure erhalten werden; nach METZNER schmilzt das Hydrat bei 55° und erstarrt — wenigstens in geschlossenem Rohr — bei niedrigerer Temperatur wieder unverändert. Weiter sind Doppelsalze von TeJ_4 mit KJ , $(\text{NH}_4)\text{J}$ usw. von WHEELER beschrieben. GUTBIER und FLURY bereiteten die Verbindung aus starker Tellursäurelösung mit HJ ; sie wird von Wasser total gespalten unter Bildung von TeO_2 , und auch Alkohol spaltet die Substanz. Ihrer Meinung nach aber kann die Substanz TeJ_2 nicht als Verbindung betrachtet werden, und auch die Bildung von TeJ_6 wurde niemals beobachtet.

§ 15. Zu unserem Zweck benutzten wir dasselbe Tellur, das früher vom ersten von uns für das Studium der Tellur-Schwefelgemische dargestellt wurde (siehe oben). Um allen Verlust an Jod durch Verflüchtigung vorzubeugen, wurden alle Gemische in zugeschmolzenen Glasröhren bereitet, was bei Komplexen mit 80% Te und mehr unvermeidlich ist. Wenn die abgewogenen Mengen der Elemente also bei 500°C geschmolzen waren, wurde die Masse nach völligem Erstarren fein gepulvert und in einem eiförmigen Rohr aus Hartglas, mit eingeschmolzenem Hartglasschutzrohr für das Thermoelement eingeschmolzen und die Abkühlungskurven davon dann mehrmals bestimmt. Bei Gemischen von $0-10\%$ Te wurden obendrein im Ölbade auch Erhitzungskurven bestimmt; für höhere Temperaturen wurde derselbe Gasofen benutzt, der früher beim System $\text{Te} + \text{S}$ gute Dienste geleistet hatte. Nachdem das Verhalten der Schmelze also gut festgelegt war, wurde die Masse analysiert. Dazu wurden ca. 0.15 g in einen Destillationskolben gebracht, 20 ccm Schwefelsäure von 1.4 spez. Gewicht zugesetzt und der ganze Apparat, welcher mit eingeschliffenem Kühler versehen war, mit einer Kohlensäureatmosphäre gefüllt. Aus einem ebenfalls eingeschliffenen Tropftrichter wurde dann vorsichtig eine Lösung von Natriumnitrit tropfenweise zugesetzt, und die Flüssigkeit langsam im CO_2 -Strome, in einer mit Natriumsulfit gefüllten Vorlage destilliert. Er wurde so alles Jod übergetrieben; nachdem dem Destillat ein Überschuß an Na_2SO_3 und AgNO_3 zugefügt war, wurde es mit Salpetersäure von 1.4 spez. Gewicht einige Zeit gekocht und das AgJ durch Wägung bestimmt.

Für die Messung höherer Temperaturen wurde das Platin-

Platin-Rhodium-Element verwendet und auf den Schmelzpunkten von Eis, Zinn, Blei und Zink geeicht; für die niedrigeren Temperaturen ebenso ein auf Eis und Blei geeichtes Element aus Silberkonstantan.

Infolge der Versuchsanordnung war ein Rühren der Masse unmöglich, so daß Unterkühlungen nicht selten waren, welche die Messung des Zeitdauers der Kristallisation sehr unsicher machten.

Binäre Schmelzkurve von Tellur und Jodium.

Zusammensetzung				Erste	Unter-	Zweite	Unter-	Zeiten
in Mol.-%		in Gew.-%		Temp. i. °	kühl. i. °	Temp. i. °	kühl. i. °	in Sek.
Te:	J:	Te:	J:	—	—	—	—	—
100	0	100	0	452.5	—	—	—	—
92.2	7.8	92.3	7.7	405	29	152 (155)	2 (5)	120
84.7	15.3	85.3	14.7	385 (386)	5 (10)	159 (161)	6 (5)	180
80.7	19.3	81.3	18.7	362 (360)	10 (10)	161 (161)	3 (3)	—
71.4	28.6	71.6	28.4	306	—	165	—	—
41.66	58.34	41.8	58.2	169	—	165	10 (12)	840
35.0	65.0	35.2	64.8	196 (195)	0 (0)	151 (152)	10 (10)	330
25.6	74.4	25.7	74.3	250 (250)	0 (0)	141 (140)	0 (0)	—
24.8	75.2	24.9	75.1	253 (253)	0 (2)	139 (137)	1 (2)	—
22.4	77.6	22.5	77.5	259 (258)	2 (2)	130 (129)	—	120
20.5	79.5	20.6	79.4	255	—	109 (109)	—	—
20.4	79.6	20.5	79.5	258 259	—	110 (110)	—	—
17.5	82.5	17.5	82.5	256 (256)	3 (5)	106 (107)	0 (0)	540
10.0	90.0	10.0	90.0	217	—	106	0	840
3.0	97.0	3.0	97.0	—	—	106	—	900
0	100	0	100.0	113.4	—	—	—	—

Die erhaltenen Resultate sind in beistehender Tabelle verzeichnet; die Fig. 4 gibt die gewöhnliche graphische Vorstellung davon.

§ 16. Aus diesen Daten und aus der genannten Figur ist daher der Schluß zu ziehen, daß zwischen Te und J sich aus den binären Schmelzen nur eine einzige, in geschmolzenem Zustande relativ stark dissoziierte Verbindung TeJ_4 bildet. Das angebliche TeJ_2 ist ein Produkt, das mehr oder weniger dicht in der Nähe des Eutektikums zwischen Te und TeJ_4 liegt; dieses Eutektikum entspricht ca. 41 % Te und einer Temperatur von 165°C . Das zweite Eutektikum liegt in unmittelbarer Nähe des reinen Jods und entspricht der Temperatur von ca. 108°C . Es werden offenbar feste Lösungen zwischen den beiden Elementen nicht oder nur in

unerheblichem Maße gebildet. Auch eine Verbindung TeJ_6 entsteht nicht.

§ 17. Es wurde die Verbindung TeJ_4 noch aus starker Jodwasserstoffsäure mit etwas NH_3 umkristallisiert. Statt der

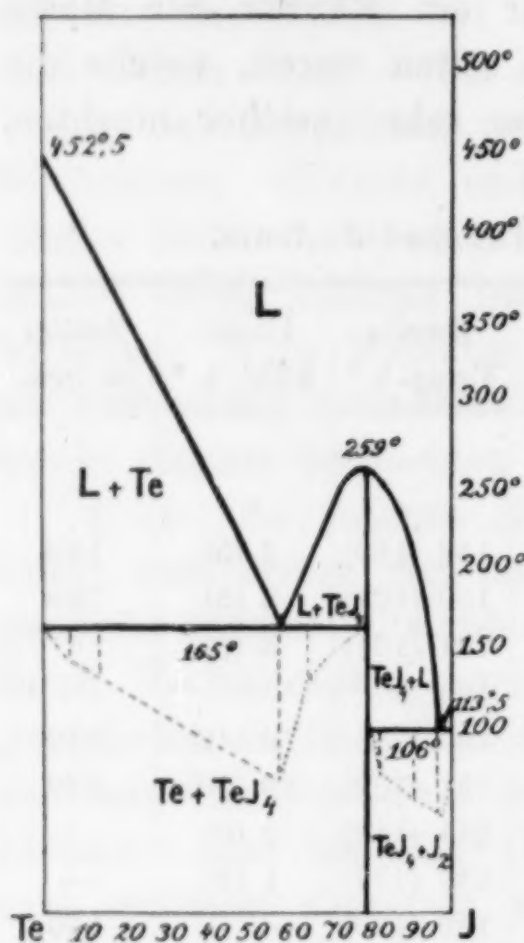


Fig. 4.

Ammoniumdoppelverbindung wurden metallglänzende Kristalle erhalten, die ca. 1% J mehr enthielten als mit TeJ_4 übereinstimmt. Auch im aus Tellursäure hergestellten Hydrat wurde etwas zu viel Jod gefunden. Der zweite von uns wird innerhalb kurzer Zeit über Löslichkeitsversuche von Gemischen aus TeJ_4 , Jod und Jodwasserstoffsäure berichten; jedenfalls ist auch dort deutlich geworden, daß sich bei 25° C nichts anderes als das METZNERsche Jodhydrat als Bodenkörper ausscheidet, und jedenfalls eine Verbindung TeJ_6 existenzfähig ist.

§ 18. Zusammenfassend kann man daher sagen, daß es zwischen Tellur und Jod nur eine einzige dissoziierende Verbindung TeJ_4 mit reellem Schmelzpunkt

von 259° C gibt; Mischkristalle werden nicht gebildet.

Groningen (Holland), Anorg. Chem. Laboratorium der Reichsuniversität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1912.

Die Jodide der Elemente aus der Stickstoffgruppe.

Von

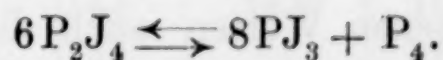
F. M. JAEGER und H. J. DOORNBOSCH.

Mit 4 Figuren im Text.

§ 1. Obgleich über die Jodide der Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon schon relativ oft Untersuchungen publiziert sind, so sind dabei aber hauptsächlich nur die Kenntnisse in bezug auf die Derivate der beiden ersteren Elemente der Gruppe vermehrt und vervollständigt worden.

Für den Stickstoff ist wohl die Frage nach der Isolierbarkeit einer freien Verbindung NJ_3 jetzt definitiv in verneinendem Sinne beantwortet worden. Es ist nach den neuesten Untersuchungen über dieses Problem, wie z. B. nach jenen von CHATTAWAY,¹ RUFF,² HUGOT³ u. a., sichergestellt, daß NJ_3 nur in komplexen Molekülen, mit resp. 12, 3, 2 und 1 Mol. NH_3 , und dann nur bei niedrigeren Temperaturen existenzfähig ist.

Bei Phosphor sind zwei Jodide bekannt: ein nach den Literaturangaben bei 110°C , nach unseren Erfahrungen aber bei 124°C schmelzendes Dijodid: P_2J_4 , dessen Dampf unter erniedrigtem Drucke namentlich PJ_3 ausscheiden sollte, mit Hinterlassung von rotem Phosphor:



Sodann das nach den Literaturangaben bei $55\text{--}60^\circ \text{C}$ schmelzende Trijodid: PJ_3 , welches erst bei höherer Temperatur einen dissoziierten Dampf liefern sollte.

Bei Arsen dagegen wird nur die Verbindung: AsJ_3 mit voller Sicherheit angenommen, weil die bezüglichen Angaben⁴ über das der Phosphorverbindung analoge As_2J_4 jedenfalls als sehr zweifelhaft betrachtet werden; — um so mehr, da auch die von ARZRUNI stammenden Kristallmessungen dieser Produkte keine Sicherheit über die Individualität der genannten Verbindung verbürgen. Während

¹ CHATTAWAY, NORTON u. a., *Amer. Chem. Journ.* **23** (1900), 363, 369; **24** (1900), 138, 159, 318, 331.

² RUFF, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **33** (1900), 2025.

³ HUGOT, *Ann. de Chim. et Phys.* [7] **21** (1900), 5.

⁴ BAMBERGER u. PHILIPP, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **14** (1881), 2644.

bei Phosphor kein Derivat des pentavalenten Elements beschrieben ist, finden sich über AsJ_5 einige Angaben bei SLOAN.¹

Bei Antimon ist erstens eine Verbindung SbJ_3 beschrieben welche mit BiJ_3 isomorph sein würde. Weiter ist von VAN DER ESPT² und später von PENDLETON³ eine Verbindung SbJ_5 angegeben worden, mit einem Schmelzpunkt von 78—79° C, deren Existenz aber später von MAC IVOR⁴ bestritten worden ist, der nur die Verbindung SbJ_3 adoptiert.

Diese Unstimmigkeiten diverser Autoren sowie die von EGGINK⁵ bei dem System Wismut + Chlor gemachten Erfahrungen sind es, welche die Vermutung entstehen ließen, daß auch hier die Schichtenbildung im Flüssigkeitszustande als ein komplizierender Faktor in die Erscheinung treten würde, welche uns u. a. veranlaßten, die bezüglichlichen Fragen einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Die dabei schon erhaltenen Resultate mögen in folgendem mitgeteilt werden; hoffentlich wird später noch Gelegenheit sein, auf das hier weiter realisierbare Dreiphasengleichgewicht zurückzukommen.⁶

Antimon und Jod.

§ 2. Die untersuchten binären Schmelzen wurden aus im Kohlensäurestrom mehrfach sublimiertem SbJ_3 , durch Zufügung von Sb oder von J, zusammengestellt. Um die Verdampfung des Jods zu verhindern, wurde die Schmelzung bei den antimonreicheren Gemischen stets in evakuierten und dann zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen. Ebenso wurden die Erhitzungs- und Abkühlungskurven in geschlossenen Gefäßen bestimmt. In den Tabellen sind neben den abgelesenen Werten auch die korrigierten Temperaturen zusammengestellt. Die gebrauchten Thermometer waren mit einem geeichten Normalthermometer verglichen. Obendrein haben wir zum Vergleich die erhaltenen Erstarrungs- und die Schmelztemperaturen nebeneinander angegeben, mit der Absicht, ein Urteil über die Differenzen der Erhitzungs- bzw. Abkühlungsmethode in

¹ SLOAN, *Chem. News* 46 (1882), 194.

² VAN DER ESPT, *Arch. Pharm.* [2] 117 (1864), 115.

³ PENDLETON, *Chem. News* 48 (1884), 97.

⁴ MAC IVOR, *Journ. Chem. Soc.* 29 (1876), 328; *Chem. News* 86, S. 223.

⁵ EGGINK, *Z. phys. Chem.* 64 (1908), 449.

⁶ Während der Korrektur wurde uns von Herrn E. QUEREIGH ein Separat-
abdruck aus: *Atti del Reale Istituto Veneto* 70, 667 (1911) zugesandt, aus
welcher Arbeit ebenfalls hervorgeht, daß AsJ_5 und SbJ_5 beim Zusammen-
schmelzen von AsJ_3 , bez. SbJ_3 mit Jod, nicht entstehen. Die Arbeit war
uns entgangen.

diesem sehr günstigen Falle möglich zu machen. Die Differenzen sind nicht groß, und zwar weil die Gleichgewichtseinstellung hier eine sehr schnelle, und die Unterkühlung von kleiner Bedeutung ist.

Binäre Schmelzkurve von Sb und J (hierzu ein Diagramm, Fig. 1).

Gew.-%		Atom-%		Unkorr. Temp. in °		Korr. Temp. in °		Zeitintervall in Sek.
Sb	J	Sb	J	Erst.-Pkt.	Smp.	Erst.-Pkt.	Smp.	
100.0	0.0	100.0	0.0	630.0	—	632.0	—	—
89.5	10.5	90.0	10.0	163.4	165.8	166.5	168.9	130
79.1	20.9	80.0	20.0	164.1 ⁵	—	167.2 ⁵	—	230
75.0	25.0	76.0	24.0	165.8	167.2	169.0 ⁵	170.4 ⁵	330
70.9	29.1	72.0	28.0	165.9	167.2	169.9	170.3	380
58.7	41.3	60.0	40.0	165.5	167.0	168.5	170.1 ⁵	500
48.6	51.4	50.0	50.0	165.4 ⁵	167.1	168.6	170.2 ⁵	580
38.7	61.3	40.0	60.0	165.5	166.0	168.4 ⁵	168.9 ⁵	630
28.9	71.1	30.0	70.0	165.2	166.8	168.1	169.7	780
24.0	76.0	25.0	75.0	167.1	167.6	170.3	170.8	—
					Enderst.-Pkt.		Enderst.-Pkt.	
23.4	76.6	24.4	75.6	160.8	77.9	164.4	78.7	300
22.7	77.3	23.6	76.4	154.9 ⁵	79.2	158.3 ⁵	79.7 ⁵	420
20.5	79.5	21.5	78.5	144.8	79.4	147.0	79.7	740
18.8	81.1	19.6	80.4	132.8	79.8	134.2 ⁵	80.2	1040
16.5	83.2	17.3	82.7	116.0	79.2 ⁵	117.7	80.1 ⁵	1220
14.2	85.8	14.9	85.1	95.3	79.3	96.5 ⁵	80.2	1500
12.4	87.6	13.0	87.0	83.5 ⁵	79.3 ⁶	84.4 ⁵	80.2 ⁵	1520
11.3	88.7	11.8	88.2	79.0	79.2 ⁵	79.8 ⁵	80.1	1700
10.7	89.3	11.2	88.8	81.1	79.2 ⁵	82.0	80.1 ⁵	1480
7.9	92.1	8.3	91.7	91.8 ⁵	79.4 ⁵	92.8 ⁵	80.2	1080
4.3	95.7	4.5	95.5	102.4	78.3	103.7 ⁵	79.1 ⁵	720
0.9	99.1	1.0	99.0	110.8	76.8 ⁵	111.8	77.0	210
0.0	100.0	0.0	100.0	112.1	—	113.3 ⁵	—	—

§ 3. Aus diesen Bestimmungen folgt, daß Sb und J beim Erstarren ihrer binären Schmelzen nur eine Verbindung: SbJ_3 bilden, die einen scharfen Schmelzpunkt von 170.8 C besitzt. Sie zeigt keine merkliche Mischbarkeit mit Antimon: fügt man mehr Sb zu, als mit der Zusammensetzung SbJ_3 korrespondiert, so trennt sich die Schmelze in zwei flüssige Schichten, von denen die obere nur sehr wenig in ihrer Zusammensetzung von SbJ_3 verschieden ist, während die untere — wie mehrmalige Analyse ergab — 71.6 Atomprozent Antimon und 28.4 Atomprozent Jod enthält. Die Transformationstemperatur liegt bei 169° C: bei dieser Temperatur wird deshalb die 28.4 Atomprozent enthaltende Schicht, unter Abscheidung von festem Antimon die Schicht bilden, deren Zusammensetzung fast nicht von SbJ_3 abweicht. Weil die dann folgende eutektische

Temperatur zwischen jener resultierenden Schicht und reinem SbJ_3 praktisch mit 75 Atomprozent Jod zusammenfällt, so superponieren sich die Haltezeiten dort, wodurch die Zeitlinie ihren abnormen Verlauf erhält.

Der Schmelzpunkt des reinen Jods (113.3°C) wird durch zugefügtes SbJ_3 erniedrigt, und zwar erscheint der eutektische Punkt bei 80°C und einem Gehalt von 88.2 Atomprozent Jod. Die Tatsache, daß man bis in unmittelbare Nähe des reinen Jods die eutektische Abscheidung findet, beweist die Abwesenheit fester Lösungen in einigermaßen erheblichen Konzentrationen; und dasselbe gilt unser Meinung nach für Gemische in unmittelbarer Nähe des SbJ_3 . Es wurde die Zusammensetzung der Gemische nach Bestimmung der bezüglichen Erhitzungs- oder Abkühlungskurven, jedesmal durch direkte Analyse bestimmt.

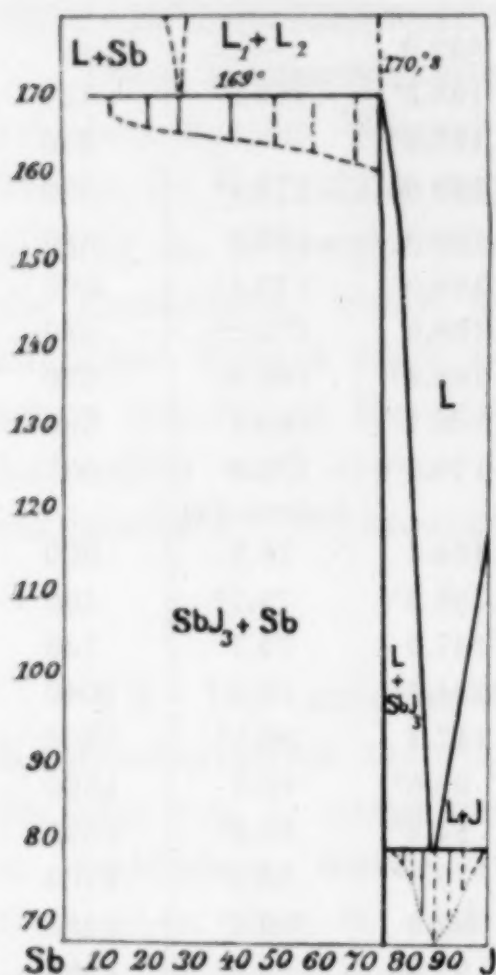


Fig. 1.

Die Schmelzwärme von reinem Jod ist nach einer älteren Angabe von PERSON¹ 11,7 Kal. Daraus wird die molekulare Depressionskonstante zu 253.2°C gefunden, während TIMMERMANS² direkt 252.13°C fand. Bei Adoption dieses Wertes berechnet man für die Depress

sion des Jodschmelzpunktes durch zugefügtes SbJ_3 Werte, welche in Übereinstimmung sind mit der Lage der Erstarrungspunkte an der Seite des Jods.

Andererseits kann man, weil das SbJ_3 in der Schmelze nur unerheblich dissoziiert ist, unter Annahme, daß Jod darin als J_2 gelöst ist, für die Schmelzwärme des SbJ_3 einen Betrag von 11 Kal. berechnen. Dieser ist ziemlich derselbe als für das Jod, und die molekulare Depressionskonstante ergibt sich dann zu 357°C .

Die von PENDLETON (l. c.) für SbJ_5 gefundene Schmelztemperatur von 79°C ist offenbar die eutektische Temperatur, welche einem Gehalt von 88.2 Atomprozent Jod entspricht. Es ist solcherart

Die von PENDLETON (l. c.) für SbJ_5 gefundene Schmelztemperatur von 79°C ist offenbar die eutektische Temperatur, welche einem Gehalt von 88.2 Atomprozent Jod entspricht. Es ist solcherart

¹ PERSON, Jahresbericht 1847.

² TIMMERMANS, Journ. chim. phys. 4 (1906), 171.

weder von einer Verbindung SbJ_5 noch von einer Sb_2J_4 etwas zu verspüren.

Wir haben noch Versuche angestellt, um zu sehen ob sich einer dieser Körper vielleicht auch bei niedrigeren Temperaturen, z. B. aus stark jodwasserstoffhaltigen Lösungen, oder aus solchen mit Alkalijodiden, als Komplexmoleküle bildet. Obgleich solche Verbindungen beim SbJ_3 , namentlich mit $(\text{NH}_4)\text{J}$, BaJ_2 und RbJ bekannt sind, so ist es bisher nicht geglückt, solche Derivate zu erhalten, welche auch nur einigermaßen die Existenz der angenommenen Jodide sicherstellen könnten.

Arsen und Jod.

§ 4. In ganz analoger Weise als bei den Antimon-Jodgemischen wurde die Untersuchung des Systems $\text{As} + \text{J}$ unternommen. Die erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle.

§ 5. Aus diesen Zahlen, welche graphisch in Fig. 2 wiedergegeben sind, ist in erster Instanz sofort ersichtlich, daß es eine beim Schmelzpunkt von 140.7°C stabile Verbindung AsJ_3 gibt und weiteres, daß in den Hauptzügen der Charakter des Schmelzdiagramms ein nämlicher ist als bei $\text{Sb} + \text{J}$. Die Verbindung AsJ_3 ist offenbar im Flüssigkeitszustande nur unerheblich dissoziiert. Zweitens aber ist, unter Bezugnahme auf alle bei der Untersuchung beobachteten Erscheinungen, wohl keine andere Interpretation der Resultate möglich, als die, daß man annimmt, daß sich aus den beiden flüssigen Schichten eine Verbindung As_2J_4 ausscheidet, die beim Schmelzpunkt instabil ist, und sich bei $135\text{—}136^\circ \text{C}$ zu zwei flüssigen Schichten umsetzt, von welchen die eine fast die Zusammensetzung As_2J_4 , mit geringem Jodüberschuß (79.4 Gewichtsprozent J und 20.6 Gewichtsprozent As nach GOOCH und MORRIS)¹ besitzt, während die untere Schicht einen einigermaßen

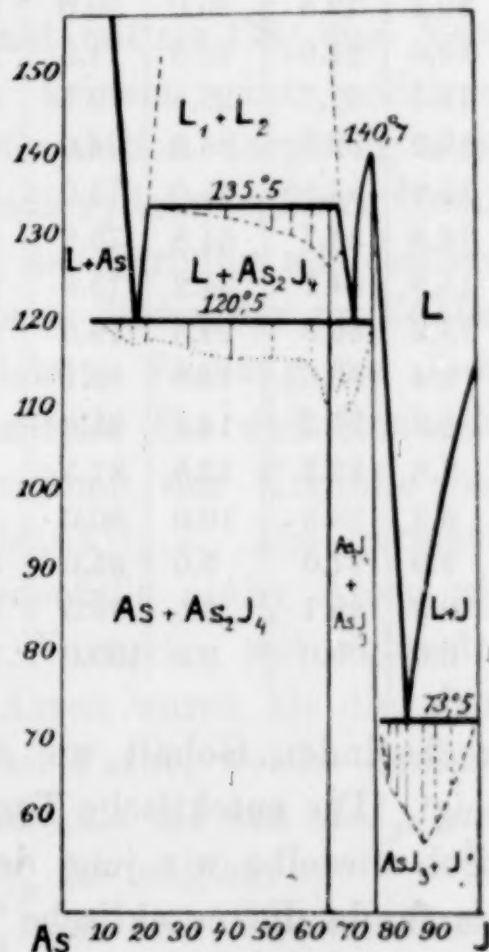


Fig. 2.

¹ GOOCH u. MORRIS, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 227.

Binäre Schmelzkurve von As und J.

Gew.-%		Atom-%		Unkorr. Temp. in °		Korr. Temp. in °		Zeit in Sek. (b. auf gleich. Mol. Z.)	
As	J	As	J	Anf. Erst.	End- Erst.	Anf. Erst.	End- Erst.	d. niedrig. Temp.	d. höchst. Temp.
100.0	0.0	100.0	0.0	—	—	—	—	—	—
84.2	15.8	90.0	10.0	—	—	—	117.3	150	—
70.3	29.7	80.0	20.0	120.2	—	122.5	120.5	200	90
68.0	32.0	78.2	21.8	125.0	116.7	127.8	118.9	300	60
57.9	42.1	70.0	30.0	128.9	116.8	131.5	119.1	290	90
47.0	53.0	60.0	40.0	130.8	117.4	133.5	119.7	380	200
37.1	62.9	50.0	50.0	132.2	117.4	134.9	119.7	380	290
28.2	71.8	40.0	60.0	132.0	117.7	134.7	120.0	480	370
22.8	77.2	33.33	66.67	130.2	117.8	132.9	120.1	540	310
22.5	77.5	33.0	67.0	131.6	117.3	134.6	119.8	530	400
21.8	78.2	32.0	68.0	134.0	117.3	136.8	119.6	485	490
21.0	79.0	31.0	69.0	133.7	117.0	136.5	119.3	480	—
20.2	79.8	30.0	70.0	128.4	118.4	131.1	120.7	600	—
19.0	81.0	28.5	71.5	119.5	119.2	121.8	121.5	1100	—
18.3	81.7	27.5	72.5	126.4	118.8	128.9	121.2	640	—
17.2	82.8	26.0	74.0	134.8	112.2	137.6	114.3	160	—
16.45	83.55	25.0	75.0	138.1	—	140.7 ⁵	—	—	—
16.3	83.7	24.8	75.2	137.2	70.4	139.9	71.1	70	—
15.9	84.1	24.2	75.8	132.5	72.2	134.9	72.9	250	—
13.2	86.8	20.5	79.5	109.7	71.8	111.4	72.4	740	—
9.4	90.6	14.9	85.1	79.5	72.2	80.3	72.9	1380	—
8.9	91.2	14.1	85.9	73.0	73.0	73.7 ⁵	73.75	1500	—
7.8	92.2	12.5	87.5	75.8	72.0	76.6	72.75	1420	—
6.2	93.8	10.0	90.0	86.3	71.8	87.2	72.5	1220	—
3.0	97.0	5.0	95.0	101.3	71.3	102.6	72.0	850	—
0.3	99.7	0.5	99.5	110.0	68.0	111.7 ⁵	—	110	—
0.0	100.0	0.0	100.0	112.1	—	113.3	—	—	—

wechselnden Gehalt an Arsen — etwa 70.8 Gewichtsprozent — zeigt. Die eutektische Temperatur an der Seite des Arsens ist praktisch dieselbe wie jene des ersten Eutektikums, so daß es scheint, als fände die eutektische Temperatur von 120.5° C auch ihre Fortsetzung an der Seite des Arsens.

Obgleich der ganze Charakter des Diagramms schon die Existenz einer solchen Verbindung innerhalb des Gebietes der zwei flüssigen Schichten wahrscheinlich macht, so gibt es noch andere Anzeichen dafür, daß die Annahme eines Körpers: As_2J_4 richtig ist. Namentlich sprechen dafür die ganz erheblichen Wärmetönungen, die bei Gemischen in der Nähe von 66—68 Atomprozent Jod beobachtet

wurden, und die zu einer scheinbaren Erhöhung der Temperatur von 135.5°C Veranlassung gaben. Auch der Verlauf der Zeitkurve spricht für diese Auffassung, und macht gänzlich den Eindruck, als hätte man hier wieder die Superposition von zwei Zeitintervallen.

Übrigens ist es keinem Zweifel unterlegen, daß was man bis jetzt für eine Verbindung As_2J_4 angesehen hat, wirklich nichts anderes gewesen ist als die bei 135.5°C existierende obere Flüssigkeitsschicht in erstarrtem Zustande. Nach BAMBERGER und PHILIPP (l. c.) sollte eine Verbindung As_2J_4 beim Zusammenschmelzen von 1 Teil As und 2 Teile J bei 230°C in zugeschmolzenen Röhren entstehen, nach einer Erhitzungsdauer von 7—8 Stunden. Sie berichten, daß sich dabei „überflüssiges Arsen“ am Boden ausscheidet. Bei Wiederholung ihrer Versuche stellte es sich heraus, daß das Produkt 79.73% und später noch einmal 79.52% Jod enthielt; da As_2J_4 77.20% , AsJ_3 83.55% entsprechen, so liegt die Zusammensetzung des Schmelzproduktes zwischen As_2J_4 und AsJ_3 .

Auch die Versuche, aus diesem Produkt mittels CS_2 eine Verbindung As_2J_4 abzusondern, führten zu keinem ganz positiven Resultat, obgleich dafür gesorgt wurde, Oxydation sorgfältig auszuschließen, durch Arbeiten in einer Kohlendioxydatmosphäre. Zwar zeigten die Lösungen gewisse Unterschiede der Färbung mit solchen von reinem AsJ_3 , welche die Verbindung beim Sieden der im Kühler kondensierenden Flüssigkeit immer die violette Färbung des Jods mitteilt; aber nach Filtration, Kühlung mittels Eis und Kochsalz (alles in Kohlensäureatmosphäre) und Trocknen der Kristalle bei 50°C fanden wir 80.11% Jod, später 80.63% J. Die übrigens homogenen Kristalle enthalten deshalb jedenfalls mehr Arsen als das AsJ_3 selbst. Wiederholung solcher Versuche mit Schmelzgemischen, die anfänglich noch reicher an Arsen waren als die oben benutzten, ergaben Lösungen von kirschroter Farbe, welche dunkelrote und andersfarbige Kristalle ausschieden als die von AsJ_3 , und die einen Gehalt von 19.23% und 19.58% As zeigten.

Auch haben wir Gemische von AsJ_3 und sehr fein verteiltem As längere Zeit mit Xylol (138°C) gekocht, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure. Die filtrierte Flüssigkeit wurde schnell gekühlt, im Vakuum verdampft, und der Rückstand analysiert. Es wurden 81.36% J gefunden, so daß auch jetzt mehr As in der Lösung anwesend war, als mit AsJ_3 korrespondierte. Dieser Versuch beweist, daß eine Lösung von AsJ_3 einen gewissen Betrag des, übrigens im Lösungsmittel selbst unlöslichen, Arsens aufnehmen

kann, um damit ein Produkt zu bilden, das reicher ist an Arsen als AsJ_3 .

Beim Umkristallisieren von AsJ_3 aus Toluol fanden wir früher ebenfalls Produkte, die etwas mehr As enthielten als AsJ_3 : so fanden wir z. B. 83.16%, 83.33%, 83.05% Jod; nach einmaligem Umkristallisieren: 83.02% J, nach zweimaligem: 83.20% J, nach dreimaligem: 82.77% J. Reines AsJ_3 erhält man nur aus jodhaltigem Toluol. Bei der Sublimation von AsJ_3 im Kohlensäurestrom wird auch immer etwas Jod abgespaltet. Während geschmolzenes AsJ_3 offenbar nur wenig dissoziiert ist, scheint die Verbindung im Dampfzustande schon ziemlich leicht gespaltet zu werden. Es ist wahrscheinlich, daß man daher nicht nur eine Dissoziation nach: $2\text{AsJ}_3 \rightleftharpoons \text{As}_2\text{J}_4 + \text{J}_2$ zu erwarten hat, sondern daß man in Flüssigkeiten, wo AsJ_3 und As zusammengebracht sind, auch eine Transformation: $8\text{AsJ}_3 + \text{As}_4 \rightleftharpoons 6\text{As}_2\text{J}_4$ zu erwarten hat, die dann auch den Zustand in der oberen Schicht bei Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr beherrschen würde.

Ogleich wir reines As_2J_4 bisher nicht in Händen gehabt haben, so meinen wir seine Existenz aber nicht mehr bezweifeln zu können. Auch die Versuche, um As_2J_4 vielleicht in der Form von festen Lösungen mit P_2J_4 „stabilisieren“ zu können, gaben nur negative Resultate, weil sich dabei immer Arsen ausscheidet.

Arsentrijodid und Antimontrijodid. Arsentrijodid und Phosphortrijodid. Antimontrijodid und Phosphortrijodid.

§ 6. Schließlich haben wir die Frage nach der Bildung fester Lösungen dieser Jodide in der analogen Weise näher untersucht. Die Resultate der Versuche sind in den drei Tabellen, sowie in den korrespondierenden Diagrammen (Fig. 3, 4 u. 5) wiedergegeben.

Binäre Schmelzkurve von AsJ_3 und SbJ_3 (hierzu die Fig. 3).

Gew.-% AsJ_3	Mol.-% AsJ_3	Unkorr. Temperatur in °		Korr. Temperatur in °	
		Anf. Erst.	End-Erst.	Anf. Erst.	End-Erst.
0.0	0.0	170.3	170.8	—	—
23.3	25.0	154.75	156.5	149.0	—
47.6	50.0	139.6	140.5	136.0	135.0
60.3	62.5	135.9	138.6	135.5	135.0
66.9	69.0	135.8 ⁵	138.4	135.5	135.0
73.2	75.0	136.3 ⁵	139.1	135.0	134.0
86.4	87.5	182.2	140.1	137.0	135.5
100.0	100.0	140.7 ⁵	—	—	—

Binäre Schmelzkurve von PJ_3 und AsJ_3 (hierzu die Fig. 4).

Zusammensetzung in				Unkorr. Temp. in °			Korr. Temp. in °			Dauer in Sek.
Gew.-°/o		Mol.-°/o		Anf. Temp.	Halte- punkt	End- Erst.	Anf. Temp.	Halte- punkt	End- Erstarr.	
PJ ₃	AsJ ₃	PJ ₃	AsJ ₃							
0.0	100.0	0.0	100.0	138.4	—	—	141.5	—	—	—
9.0	91.0	9.9	90.1	134.3	—	ca. 130	137.1	—	ca. 132.5	—
12.8	87.2	14.0	86.0	132.1	—	„ 125	134.9	—	„ 127.0	—
16.8	83.2	18.3	81.7	129.5	68.5	—	132.2	69.1	—	20
18.5	71.5	20.1	79.9	128.1	69.8	—	130.8	70.5	—	30
34.6	65.4	36.9	63.1	116.7	71.0	—	119.0	71.7	—	110
45.6	54.4	48.1	51.9	108.0	71.6	—	109.9	72.3	—	140
63.5	36.5	65.8	34.2	92.1	73.0	—	93.4	73.7	—	250
76.4	23.6	78.2	21.8	77.4	72.3	ca. 70	78.2	73.0	ca. 70.7	240
80.7	19.3	82.2	17.8	72.7	—	„ 66	73.4	—	„ 66.5	—
84.6	15.4	85.8	14.2	70.2	—	„ 65	70.9	—	„ 65.5	—
87.0	13.0	88.1	11.9	68.1	—	„ 64	68.75	—	„ 64.5	—
92.2	7.8	92.9	7.1	64.9	—	„ 62	65.5	—	„ 62.5	—
100.0	0.0	100.0	0.0	60.4	—	—	61.0	—	—	—

Binäre Schmelzkurve von SbJ_3 und PJ_3 (hierzu die Fig. 5).

Zusammensetzung in				Unkorr. Temp. in °		Korr. Temp. in °		Zeitdauer d. 2. Effek. in Sek.
Gew.- ^o / _o		Mol.- ^o / _o		Anf. Erst.- Punkt	End-Erst.- Punkt	Anf. Erst.- Punkt	End-Erst.- Punkt	
PJ ₃	SbJ ₃	PJ ₃	SbJ ₃					
0.0	100.0	0.0	100.0	167.1	—	170.3	—	—
2.7	97.3	3.2	96.8	164.3	—	168.0	—	—
8.6	91.4	10.3	89.7	159.1	52.8	162.5 ⁵	53.2 ⁵	100
10.1	89.9	12.1	87.9	157.7	52.5	161.5	52.9 ⁵	—
35.1	64.9	39.7	60.3	135.4	55.85	138.0	56.3	360
60.4	39.6	65.0	35.0	108.2	55.85	110.1 ⁵	56.3	740
83.3	17.7	85.9	14.1	57.9	55.7	58.3	56.1 ⁵	900
92.2	7.8	93.5	6.5	—	57.2	—	57.6 ⁵	920
100.0	0.0	100.0	0.0	60.4	—	61.0	—	—

§ 7. Aus diesen Daten ist ohne weiteres zu ersehen, daß PJ_3 und AsJ_3 eine isodimorphe Mischungsreihe bilden, mit einem Übergangspunkt von 73.5°C . Die mit beiden Arten von Mischkristallen koexistierende Flüssigkeit enthält ca. 82 Molekularprozent PJ_3 , während die Grenzgemische bei dieser Temperatur eine Zusammensetzung von 75 bzw. 18 Molekularprozent PJ_3 besitzen. Die Soliduskurve verläuft an der Seite des AsJ_3 zu steil, als könnten die Punkte dort auch nur einigermaßen genau angegeben werden.

Die Kristallmessungen an PJ_3 und AsJ_3 ließen bis jetzt an der Isomorphie beider Verbindungen Zweifel übrig. Nach NORDENSKJÖLD¹ ist PJ_3 hexa- oder trigonal, mit: $a:c = 1.1009$, und zeigt aus CS_2

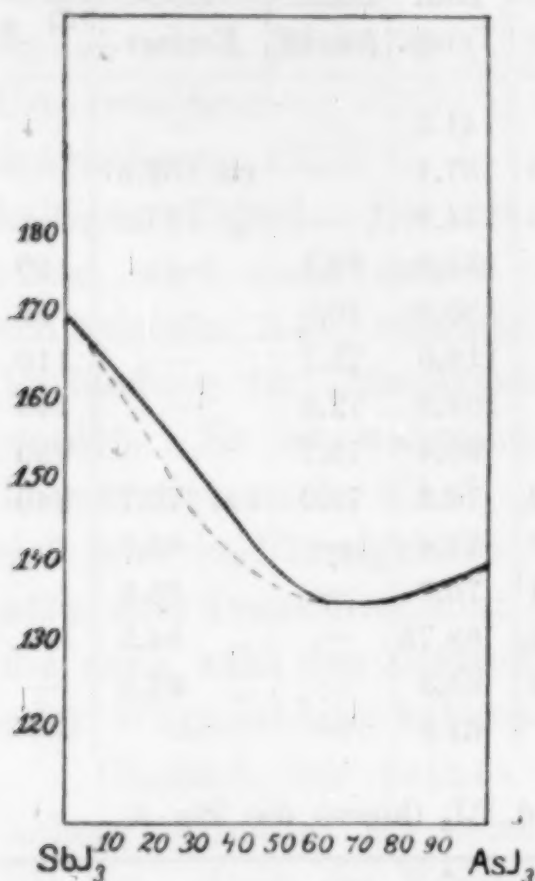


Fig. 3.

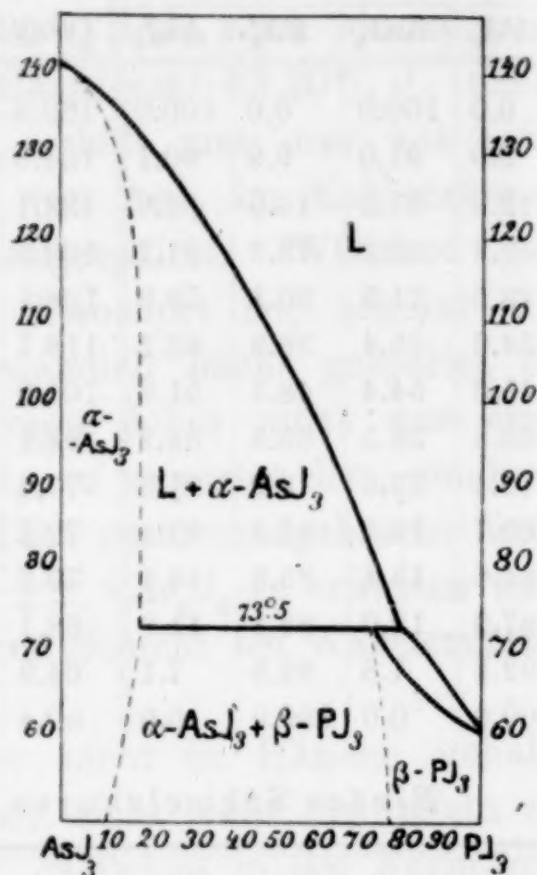


Fig. 4.

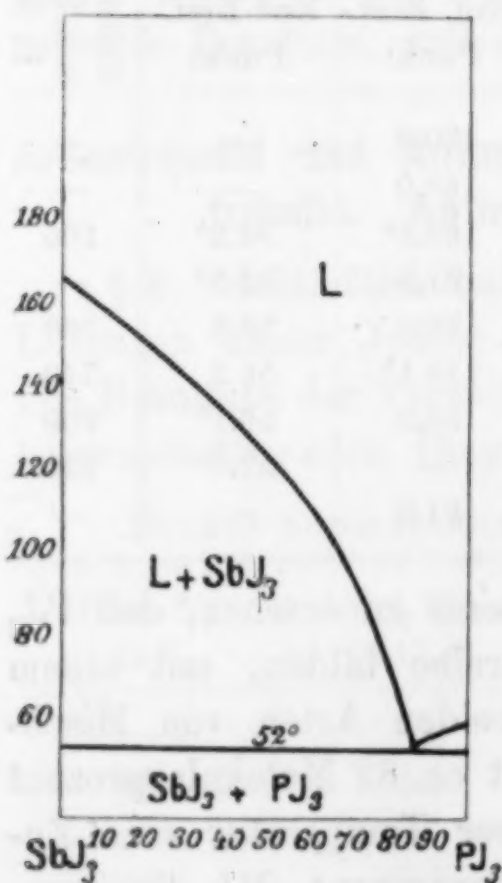


Fig. 5.

umkristallisiert: $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$, oder aus der Schmelze: $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}2\}$; Zwillinge nach $\{11\bar{2}2\}$.

Dagegen ist AsJ_3 nach FRIEDLÄNDER² trigonal, mit: $a:c = 1:2.998$ und mit Basis, $\{211\}$, $\{110\}$, $\{411\}$, nebst vollkommener Spaltbarkeit parallel $\{111\}$.

Diese Daten führen ohne Mehr nicht zu der Folgerung einer etwa vorliegenden Isomorphie. Die hier ausgeführten Schmelzversuche zeigen nun, daß PJ_3 und AsJ_3 jedenfalls abweichende Symmetrie besitzen müssen; es ist nicht unwahrscheinlich, daß jede der Verbindungen noch eine metastabilere Modifikation besitzt, die mit der stabileren Modifikation des anderen Körpers korrespondiert.

¹ NORDENSKJÖLD, *Zeitschr. f. Kryst.* 3 (1897), 214.

² FRIEDLÄNDER, *Bihang K. Svenska Vet. Acad. Stockholm* (1874).

Auch der in Fig. 3 wiedergegebene Fall beim $\text{AsJ}_3 + \text{SbJ}_3$ läßt wenig Zweifel übrig. Es liegt hier offenbar eine isomorphe Mischungsreihe mit Minimumtemperatur vor. Das SbJ_3 ist trimorph;¹ die gelbgrüne rhombische, sowie die gelbgrüne monokline Modifikation sind beide metastabilere, monotrope Modifikationen, und nur unter sehr besonderen Umständen realisierbar. Dagegen sind die erhaltenen Mischkristalle — wie die stabilere Modifikation des SbJ_3 — trigonal und hochrot gefärbt. Das trigonale SbJ_3 zeigt: {111}, {100} und {110}; die von COOKE angegebenen Winkelwerte können aber nach NEGRI² nicht richtig sein. Den Winkel α mißt er zu $50^\circ 40'$; beim AsJ_3 beträgt er $51^\circ 20'$.

Die sämtlichen Daten rechtfertigen den Schluß auf Vorhandensein von Isomorphie.

Bei $\text{SbJ}_3 + \text{PJ}_3$ deutet die Kurve auf binäre flüssige Lösungen, aus denen sich die beiden Komponenten sonderlich ausscheiden.

Während deshalb bei PJ_3 und AsJ_3 noch eine unterbrochene Mischungsreihe mit relativ großer Lücke vorhanden war, ist diese Mischbarkeit bei PJ_3 und SbJ_3 schon gänzlich verschwunden oder auf praktisch nicht mehr meßbare Konzentrationen beschränkt. Solches war zu erwarten, im Zusammenhang mit dem relativ größeren Abstände zwischen P und Sb, im Vergleich mit P und As.

¹ COOKE, *Proc. Amer. Acad.* **13** (1877), 74.

² NEGRI, *Rivista di Min. e Crist. Hal. Padua* **9** (1891), 43.

Groningen (Holland), Anorg.-Chem. Laboratorium der Reichs-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1912.

Über die Thallisalze der Halogensauerstoffsäuren.

Von

JUL. GEWECKE.

Es findet sich in der Literatur nur eine Angabe von CROOKES,¹ dem Entdecker des Thalliums, über ein überchlorsaures Thallisalz. CROOKES schreibt: „Erhitzt man eine Auflösung des chlorsauren Thalliums, so wird die Flüssigkeit unter Entwicklung von Sauerstoffsäuren des Chlors gelb und aus dem sirupartigen Rückstand schießen farblose glänzende Kristalle von wasserhaltigem überchlorsauren Thalliumoxyd an. Durch Wasser oder Alkohol werden dieselben sogleich unter Abscheidung von Thalliumoxyd zersetzt. Auch an feuchter Luft werden die Kristalle des überchlorsauren Salzes sogleich schwarz und riechen dann nach Chlor.“

Diese Angaben kann ich nicht bestätigen. Die Auflösung von Thallochlorat kann man kochen, ohne daß das Salz sich zersetzt. Die Lösung läßt sich auch nicht bis zur Sirupkonsistenz eindampfen, vielmehr scheidet sich das schwerlösliche Salz beim Eindampfen allmählich aus und in der Lösung ist ein Thallisalz nicht nachzuweisen.

Das Thallochlorat stellte ich durch Vermischen einer Lösung von Thallonitrat mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumchlorat her.

Analyse:

I.	0.8074 g Substanz	gaben	0.9280 g TlJ.
II.	0.7635 g	„	0.8783 g TlJ.

Berechnet:

Gefunden:

	I.	II.
70.97% Tl	70.86	70.91% Tl.

Das Salz verpufft beim Erhitzen bei 186°.

Anscheinend hat CROOKES ein mit Thallisalz verunreinigtes Thallosalz unter Händen gehabt, das er durch Auflösen von Thalliummetall in Chlorsäure darstellte. Hierbei hatte sich ein Teil des

¹ Jahresbericht 1863, 252.

Thallosalzes durch die Chlorsäure zu Thallisalz oxydiert und es lag auch wohl nicht ein Thalliperchlorat, sondern ein Thallichlorat vor, wie schon JÖRGENSEN¹ vermutete. Ich habe es nicht versucht, auf diese Weise das Thallisalz herzustellen, weil es mir aussichtslos schien, so ein reines Salz zu erhalten.

Dagegen erhält man ein

Thallichlorat $\text{Tl}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

durch Auflösen von frisch gefälltem Thallioxyd in wässriger Chlorsäure, welche letztere aus Bariumchlorat und Schwefelsäure hergestellt wurde. Man wendet in Wasser suspendiertes, vorher nicht getrocknetes, Thallioxyd an und fügt die berechnete Menge Chlorsäure hinzu. Es bleibt in der verdünnten Chlorsäure zunächst eine große Menge Tl_2O_3 ungelöst, weil das Thallichlorat weitgehend hydrolytisch gespalten wird. Konzentriert man jetzt die Lösung durch Verdampfen im Vakuum bei 25° , so löst sich von dem Tl_2O_3 mehr und mehr auf. Hat die Lösung schwache Sirupkonsistenz erreicht, so trennt man sie durch ein PUKALLSches Filter vom ungelöst gebliebenen Tl_2O_3 und konzentriert sie weiter im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, wobei man dafür sorgen muß, daß stets eine geringe Menge Tl_2O_3 vorhanden ist. Andernfalls zersetzt sich bei zu hoher Konzentration die Chlorsäure. Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung scheiden sich farblose Kristalle aus, die auf Ton über Ätzkali getrocknet und aus ganz wenig Wasser umkristallisiert werden können. Das Thallichlorat bildet leicht übersättigte Lösungen und es empfiehlt sich deshalb, die konzentrierte Lösung mit einem Kristall zu impfen, worauf sofort die Kristallisation beginnt.

Man erhält so optisch zweiachsige Kristalle des rhombischen Systems. Achsenwinkel $20-25^\circ$ bei starker Dispersion der optischen Achsen. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Es zerfließt an feuchter Luft zunächst ohne sich zu zersetzen; erst bei längerem Verweilen an der Luft tritt Zersetzung unter Abscheidung von braunem Thallihydroxyd ein.

Analyse:

I. 0.8890 g Substanz gaben 0.5755 g TlJ .

Die vom Tl_2O_3 abfiltrierte Lösung wurde mit Salzsäure in vorgelegte Jodkaliumlösung destilliert und letztere auf 500 ccm ver-

¹ GMELIN-KRAUT, 4. Aufl., S. 184.

dünnt. 100 ccm dieser Lösung verbrauchten 62.14 ccm einer 0.09756-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

II. 0.6124 g Substanz gaben 0.3968 g TlJ .

100 ccm verbrauchten 42.34 ccm der 0.09756-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
38.75 % Tl	39.91	39.94 % Tl .
47.56 „ ClO_3	47.43	46.91 „ ClO_3 .

Thalliperchlorat $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Durch Umsetzung von Thallichlorid $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit der berechneten Menge Silberperchlorat zu erhalten. Die Lösung des Thallichlorids muß zuerst mit Überchlorsäure angesäuert werden, um die hydrolytische Spaltung des Salzes zu verhindern. Nach dem Eindampfen der Lösung bei 30—40° im Vakuum scheidet sich beim Erkalten das Salz in kleinen weißen Kristallen aus, die auf Ton über Schwefelsäure getrocknet werden. Es ist sehr hygroskopisch und es wird leichter hydrolysiert als das Thallichlorat. An feuchter Luft zersetzt es sich sehr bald, ohne daß Chlor oder Oxyde des Chlors entwickelt werden.

Analyse:

- I. 1.3098 g Substanz gaben 0.6951 g TlJ .
 1.3098 g „ „ 0.9061 g KClO_4 .
 II. 1.6071 g Substanz gaben 0.8517 g TlJ .
 1.6071 g „ „ 1.1079 g KClO_4 .

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
33.41 % Tl	32.72	32.67 % Tl .
48.87 „ ClO_4	49.63	49.48 % ClO_4 .

Dasselbe Salz erhält man auch aus Thallioxyd und Überchlorsäure.

Analyse:

- 1.0613 g Substanz gaben 0.5692 g TlJ .
 1.0613 g „ „ 0.7264 g KClO_4 .

Gefunden:
33.06 % Tl
49.13 „ ClO_4 .

Thallibromat $\text{Tl}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

erhält man aus frisch gefälltem Thallioxyd und Bromsäure analog dem Thallichlorat. Die Bromsäure wurde aus Silberbromat und Brom hergestellt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist weiß, sehr hygroskopisch und wird durch Wasser leicht zersetzt.

Analyse:

I.	0.8544 g Substanz gaben	0.4382 g TlJ.
	0.8544 g „ „	0.7485 g AgBr.
II.	0.9905 g Substanz gaben	0.5007 g TlJ.
	0.9905 g „ „	0.8720 g AgBr.
III.	1.1263 g Substanz gaben	0.5699 g TlJ.
	1.1263 g „ „	0.9904 g AgBr.

Berechnet:	I.	II.	III.
31.79% Tl	31.62	31.16	31.19% Tl.
59.79 „ BrO_3	59.67	59.97	59.90 „ BrO_3 .

Thallijodat $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man Thallioxyd mit einer wässrigen Lösung von Jodsäure, so verwandelt sich das braune Thallioxyd in ein amorphes weißes Pulver. Dieses wird mit Wasser ausgewaschen, jedoch nicht zu oft, weil es sonst teilweise hydrolysiert und eine bräunliche Farbe annimmt. Thallijodat ist schwerlöslich in Wasser, leicht löst es sich in verdünnten Säuren.

Analyse:

0.4675 g Substanz gaben	0.1625 g TlJ.
0.4675 g „	verbrauchten 88.39 ccm einer 0.1006-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
21.59% Tl	21.43% Tl
55.53 „ JO_3	55.45 „ JO_3 .

Thallijodat $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wenn man eine Lösung von Thallichlorid mit der berechneten Menge Silberjodat versetzt und von dem entstandenen Niederschlag sofort absaugt, so scheidet sich aus dem Filtrat das Salz obiger Zusammensetzung als weißes Pulver allmählich aus. In seinem

Verhalten gleicht es vollkommen dem $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Es wurde ebenso wie dieses Salz über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

I. 0.4450 g Substanz gaben 0.1976 g TlJ .

0.4450 g „ verbraucht. 105.96 cc einer 0.09832-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

II. 0.5470 g Substanz gaben 0.2437 g TlJ .

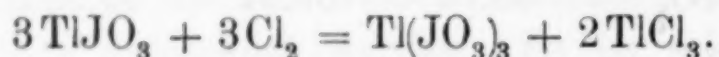
0.5470 g „ verbraucht. 130.60 cc einer 0.09832-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Berechnet:

Gefunden:

	I.	II.
26.67% Tl	27.37	27.45% Tl .
68.61 „ JO_3	68.25	68.43 „ JO_3 .

Auch durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendiertes Thallojodat erhält man das $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Analyse:

0.5704 g Substanz gaben 0.2574 g TlJ .

0.5704 g „ verbrauchten 136.22 cc einer 0.09756-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Gefunden:

27.82% Tl
67.93 „ JO_3 .

Die Substanz enthält etwas TlCl_3 .

Bonn a/Rh., Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1912.

Chromate und Quecksilberchlorid.

Von

D. STRÖMHOLM.

In der Literatur findet man Angaben über Verbindungen von verschiedenen Chromaten mit Quecksilberchlorid von vielen Typen. Ich habe Verbindungen von folgenden Typen dargestellt:

1. $\text{Me}_2^1\text{Cr}_2\text{O}_7\text{HgCl}_2$. Diese Verbindungen sind aus chlorionfreien Lösungen bekommen; ich habe das Kalium- und das Ammoniumsalz dargestellt, welche beide früher in der Literatur erwähnt sind.

2. $\text{Me}_2^1\text{HCrO}_4\text{Cl}(\text{HgCl}_2)_2 + (\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ oder $\text{Me}_4^1\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4 + (2\text{H}_2\text{O})$. Diese Verbindungen sind aus chlorionhaltigen Lösungen bekommen. Ich habe Kalium-, Ammonium- und Rubidiums Salze dargestellt; keines ist früher, wenigstens mit der richtigen Formel, in der Literatur erwähnt; dagegen ist ein Salz $\text{SrHCrO}_4\text{Cl}(\text{HgCl}_2)_2$ beschrieben. Diese Verbindungen sind wohl am besten als Additionsprodukte von HgCl_2 mit chlorhaltigen Komplexen aufzufassen. Diese Grundkörper, welche dann zu irgendeiner Konzentration in den Lösungen vorhanden wären, kann man als Additionsprodukte von HCl zu neutralen Chromaten, also $\text{Me}_2^1\text{HCrO}_4\text{Cl}$ formulieren, die von mir dargestellten Alkalisalze wären dann $\text{Me}_2^1\text{HCrO}_4\text{Cl}(\text{HgCl}_2)_2(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$; nun pflegt man ja nicht von sauren Chromaten zu sprechen, auch das Natriumbichromat, welches fest gebundenes Wasser enthält, schreibt man $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{aq}$; in Analogie hiermit könnte man auch die erwähnten hypotetischen Grundkörper $\text{Me}_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ schreiben, die von mir dargestellten Salze wären dann $\text{Me}_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Kaliumsalze.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{HgCl}_2$. Dieses Salz ist schon mehrmals in der Literatur beschrieben. Ich will nur folgendes erwähnen. Als überschüssiges Quecksilberchlorid zugesetzt wurde, kristallisierte beim Erkalten der Lösung dieses Salz mit HgCl_2 gemischt aus; es wurde auch bei großem Überschuß an CrO_3 erhalten, so beim Erkalten einer Lösung von 10 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8 g CrO_3 und 10 g HgCl_2 in 15 ccm Wasser (zufolge der Schwierigkeit, die sirupdicke Mutterlauge

völlig zu entfernen, wurde der Quecksilbergehalt etwa 1% zu klein gefunden).

$\text{K}_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Dieses Salz wird leicht aus chlorionhaltigen Lösungen erhalten; es hat ein so großes Existenzgebiet, daß präzisierte Angaben von Darstellungsmethoden ziemlich überflüssig sind; man kann z. B. 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 Mol. KCl und 4 Mol. HgCl_2 in nicht allzuwenig warmem, reinem oder salzsaurem Wasser durch Erwärmen lösen; das beim Erkalten auskristallisierende Salz kann aus warmem Wasser umkristallisiert werden. Ich habe dieses Salz vielmals und unter verschiedenen Umständen dargestellt; die Analysen haben immer dasselbe Resultat ergeben; die vollständigeren werden hier angeführt.

Analysen: 1.0308 g gaben 0.6146 g HgS (= 51.40% Hg), 0.0990 g Cr_2O_3 (= 6.57% Cr) und 0.2019 g KCl (= 10.27% K). 1.0689 g gaben 0.1009 g Cr_2O_3 (= 6.46% Cr) und 0.9828 g AgCl (= 22.75% Cl).

0.9544 g gaben 0.5683 g HgS (= 51.32% Hg), 0.0920 g Cr_2O_3 (= 6.60% Cr) und 0.1861 g KCl (= 10.22% K). 1.0156 g gaben 0.0969 g Cr_2O_3 (= 6.53% Cr) und 0.9326 g AgCl (= 22.72% Cl). 1.0274 g gaben 0.9414 g AgCl (= 22.67% Cl).

0.9196 g gaben 0.1777 g KCl (= 10.12% K).

	Berechnet:	Gefunden:
K	9.98	10.27; 10.22; 10.12
Cr	6.65	6.57; 6.46; 6.60; 6.53
Hg	51.19	51.40; 51.32
Cl	22.71	22.75; 22.72; 22.67
H_2O	2.30	

Die Quecksilberbestimmungen sind so ausgeführt, daß die Substanz, in salzsaurem Wasser gelöst, mit Alkohol in einer Kolbe auf dem Wasserbade reduziert, dann mit H_2S gefällt wurde; in dieser Weise bekommt man nun, wie besondere Bestimmungen auf reinem HgCl_2 gezeigt haben, 1—2 Zehntelprocente zu hohe Werte (wenn man bei der Reduktion Rückflußkühlung benutzt, gar 4 bis 5 Zehntelprocente zu viel). HgCl_2 verflüchtigt sich also nicht, was auch durch besondere Versuche gefunden ward, dagegen bleibt wohl ein wenig Aldehyd zurück, welcher mit H_2S nichtflüchtige Produkte gibt; um völlig exakte Werte zu bekommen, sollte man also den Aldehyd vollständig entfernen, worauf ich leider erst später aufmerksam wurde.

Eine direkte Wasserbestimmung ist nicht ausgeführt; im Exsikkator geht das Wasser nicht, bei 100° geht schon HgCl_2 in großen Mengen weg. Für die Beurteilung des Wassergehaltes ist natürlich die Bestimmung von dem zu der größten Prozentzahl eingehenden Bestandteil, also von Hg, am wichtigsten. Eine Formel mit $1\text{H}_2\text{O}$ fordert 51.77% Hg; weil nun, wie soeben gezeigt, die gefundenen Hg-Werte sicher ein wenig zu hoch sind, ist die Formel mit $2\text{H}_2\text{O}$ unzweifelhaft die richtige; übrigens stimmen auch die Werte für die anderen Bestandteile am besten mit dieser Formel überein, mit Ausnahme von denjenigen für Kalium, aber diese werden ja wegen Verunreinigungen in den Reagenzien leicht zu hoch gefunden.

Das Salz scheidet sich im allgemeinen in dünnen, langen, gelbroten Tafeln von paralleler Auslöschung aus, unter Umständen auch in anderen Formen. — Eine gesättigte Lösung von 20.5° enthielt 6.78% Substanz; bei Erwärmen steigt die Löslichkeit sehr.

Folgende Versuche sollen teils zeigen, daß Verbindungen von nahestehenden Typen nicht darstellbar sind, teils geben sie einige Aufschlüsse über das Existenzgebiet des fraglichen Salzes.

Wenn 6 g des reinen Salzes und 2 g HgCl_2 in 30 ccm warmem Wasser gelöst wurden, kristallisierte zuerst das reine Salz, dann dasselbe mit HgCl_2 gemischt aus; wenn dasselbe Gemisch in nur 15 ccm Wasser gelöst wurde, kristallisierte ein Gemisch des Salzes mit HgCl_2 aus. Wenn 1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 25 g HgCl_2 in 20 ccm Salzsäure von 25° gelöst wurden, kristallisierte Quecksilberchloridhydrochlorat aus; wenn noch 10 ccm Wasser zugesetzt und bis zur Auflösung erwärmt wurde, kristallisierten beim Erkalten haarfeine Nadeln des Chlorochromatdoppelsalzes aus (0.7% zu viel Hg ist durch rückbleibende Mutterlauge erklärlich). Ein quecksilberchloridreicheres Doppelsalz habe ich also nicht bekommen. Aus einer Lösung von 2.5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 g CrO_3 und 5 g HgCl_2 in 15 ccm Salzsäure von 8° kristallisierte beim Erkalten das gewöhnliche Chlorochromatdoppelsalz aus (0.5% zu wenig Hg zufolge Anhaften der dicken Mutterlauge). — Versuche mit überschüssigem HgCl_2 ; aus einer Lösung von 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 1 Mol. HgCl_2 (mit KCl) wurde das gewöhnliche Salz, aus einer Lösung von 12 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 Mol.) und 5.4 g HgCl_2 ($\frac{1}{2}$ Mol.) mit 6 g KCl wurde Kaliumbichromat erhalten. — Als 5 g K_2CrO_4 und 19 g HgCl_2 gesondert in zusammen 125 ccm Wasser gelöst, gemischt und der Niederschlag (basisches Quecksilberchromat) abfiltriert wurde, alles im Anschluß zu der

ersten Methode von DARBY (siehe unten), bekam ich aus der Mutterlauge in verschiedenen Fraktionen nur dasselbe Salz; eine Analyse gab z. B. 51.63% Hg, 22.62% Cl; auch aus Lösungen von Kaliumbichromat, KCl und HgCl_2 , mit KOH bis zu beginnender Trübung versetzt, bekam ich nur dasselbe Salz (wenn zu wenig KCl zugesetzt war, mit farblosen Kristallen gemischt). — Wenn, im Anschluß zu DARBYs zweiter Methode, Lösungen von 10 g K_2CrO_4 und 25 g HgCl_2 gemischt und Salzsäure bis zur Auflösung des Niederschlages zugesetzt wurde, bekam ich nur das gewöhnliche Salz nach Umkristallisieren völlig rein; Material zu einer der obigen Analysen ist so dargestellt worden. — Bei den Grenzen des großen Existenzgebietes des fraglichen Salzes habe ich also nie eine neue Quecksilberchlorid-Chromatverbindung angetroffen.

In der Literatur habe ich zwar kein Salz mit dieser Formel gefunden, aber das Salz ist jedoch früher dargestellt, nämlich von DARBY,¹ welcher es die unrichtige Formel $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HgCl}_2$ gibt. Daß ich nach DARBYs Methoden nur das gewöhnliche Salz bekommen habe, ist oben erwähnt. Daß ein aus Wasser umkristallisierbares Doppelsalz von K_2CrO_4 und HgCl_2 nicht existieren kann, ist übrigens deutlich daraus, daß diese Körper miteinander Niederschläge von basischem Quecksilberchromat geben; übrigens stimmen DARBYs Analysen zum Teil nicht mit der von ihm angegebenen Formel (so 51.3% Hg anstatt 53.6). Das Salz $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HgCl}_2$ ist unzweifelhaft zu streichen.

Ammoniumsalze.

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{HgCl}_2$. Dieses Salz ist schon oftmals dargestellt. Ich will nur bemerken, daß überschüssiges HgCl_2 frei auskristallisiert, und in der Tat ist es für die Reindarstellung des Salzes am besten, weniger HgCl_2 als berechnet zu nehmen; weiter, daß dasselbe Salz aus einer Lösung von 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 6 g CrO_3 und 3 g HgCl_2 in 15 ccm Wasser bekommen wurde (0.4% Hg zu wenig zufolge anhaftender Mutterlauge).

$(\text{NH}_4)_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Dieses Salz ist die einzige Chromat-Quecksilberchloridverbindung, welche ich aus chlorionhaltigen Lösungen bekommen habe. Es hat ein großes Existenzgebiet; zur Darstellung kann man berechnete Mengen von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4Cl und HgCl_2 in reinem oder nicht allzu stark salzsäurehaltigem Wasser

¹ *Annalen* 65 (1848), 208.

durch Erwärmen lösen; das Salz kann aus Wasser (nicht zu viel) umkristallisiert werden. Aus untenerwähnten Gründen habe ich das Salz aus vielen verschiedenen Lösungen dargestellt und analysiert; ich teile hier die vollständigeren Analysen mit.

Analysen: 0.7428 g gaben 0.4666 g HgS (= 54.15% Hg) und 0.1082 g NH_4Cl (= 4.90% NH_4). 1.1578 g gaben 1.1214 g AgCl (= 23.96% Cl) und 0.1190 g Cr_2O_3 (= 7.03% Cr).

0.8824 g gaben 0.5557 g HgS (= 54.29% Hg) und 0.1302 g NH_4Cl (= 4.96% NH_4). 1.1667 g gaben 1.1203 g AgCl (= 23.76% Cl) und 0.1188 g Cr_2O_3 (= 7.02% Cr).

	Berechnet:	Gefunden:
NH_4	4.87	4.90; 4.96
Cr	7.03	7.03; 7.02
Hg	54.09	54.15; 54.29
Cl	24.00	23.96; 23.76
H_2O	2.44	

Betreffend die Quecksilberbestimmungen verweise ich auf das oben bei dem Kaliumsalze Gesagte. — Das Salz ist im Exsikkator beständig; bei 100° verliert es HgCl_2 , wie man schon an dem Geruch erkennt; das Wasser geht jedoch schneller; während der ersten 2 Stunden war der Gewichtsverlust einer Probe 0.027 g pro Stunde, später nur 0.015 g pro Stunde; der Mehrverlust während der zwei ersten Stunden würde 1.80% H_2O entsprechen. Für die genaue Bestimmung der Formel sind jedenfalls nur die obigen analytischen Daten, speziell betreffend den Quecksilbergehalt, zu verwerten.

Das Salz ist dem Kaliumsalz ähnlich. Eine gesättigte Lösung von 20.5° enthielt 20.0% Substanz; in warmem Wasser ist das Salz viel löslicher.

Als 5.5 g des Salzes mit 2 g HgCl_2 in 15 ccm Wasser gelöst wurden, schied sich beim Erkalten zuerst HgCl_2 aus, ein an HgCl_2 reicheres Salz wurde nicht erhalten. — Als 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 6 g CrO_3 , 2 g NH_4Cl und 4 g HgCl_2 einmal in 15 ccm reinem Wasser, ein anderes Mal in 15 ccm Salzsäure von 8% gelöst wurden, kristallisierte nur das gewöhnliche Salz aus (ein wenig zu wenig Hg, zu viel Cr infolge Anhaften der dicken Mutterlauge). — Mit überschüssigem HgCl_2 : aus einer Lösung von 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 1 Mol. HgCl_2 (mit NH_4Cl) wurde das gewöhnliche Salz, aus einer Lösung von 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 Mol.), 4.4 g NH_4Cl und 5.4 g HgCl_2 ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 35 ccm reinem oder auch salzsäurehaltigem Wasser

wurde $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhalten. — Ich habe das Salz auch noch aus Salzsäure von 15% erhalten; aus stärkerer, wie man sie beim Verdunsten bekommt, habe ich nach den Umständen entweder Quecksilberchloridhydrochlorat oder $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{Cl}$ bekommen; das Existenzgebiet des fraglichen Salzes scheint nach dieser Seite zu also eingeengt oder verschwunden zu sein. — Als Lösungen von 2 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und 3 Teilen HgCl_2 gemischt, dann mit Salzsäure bis zu beinahe völliger Auflösung versetzt und filtriert wurden, bekam ich bei schwachem Konzentrieren der ziemlich verdünnten Lösung nur HgCl_2 (event. war während des Einengens ein amorpher Niederschlag abfiltriert); aus der stärker konzentrierten Lösung kristallisierte ein Gemisch des fraglichen Salzes mit HgCl_2 und aus der noch konzentrierteren das reine Chlorochromatdoppelsalz aus; einmal bekam ich es so in großen kompakten Kristallen, der gewöhnlichen Ausbildungsform ganz unähnlich (Hg 54.78%, Cr 6.80%, Cl 23.78%, der Überschuß an Hg ist wohl durch eine geringfügige Beimengung von HgCl_2 zu erklären). Bei einem Versuche wurde, nachdem zwei Kristallisationen des gewöhnlichen Salzes entfernt worden waren, aus der Mutterlauge endlich $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhalten. — Aus Lösungen mit unterschüssigem NH_4Cl , nämlich mit 1 Mol. NH_4Cl auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wurde sowohl mit ziemlich wenig als mit ziemlich viel HgCl_2 erste Kristallisationen von dem gewöhnlichen Salze erhalten. — Ich habe also aus den chlorionhaltigen Lösungen nur diese einzige Chromat-Quecksilberchloridverbindung bekommen.

In der Literatur ist dieses Salz nicht früher erwähnt. Dennoch gibt es Angaben über Chromat-Quecksilberchloridverbindungen, welche aus chlorionhaltenden Lösungen von Ammoniumchromaten dargestellt sind, nämlich in einer Arbeit von KRÜSS und JÄGER.¹ Diese Verfasser haben aus reinen Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und HgCl_2 nur das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{HgCl}_2$ bekommen, aber aus verschiedenen mit Benutzung von Salzsäure dargestellten Lösungen haben sie nicht weniger als vier neue Körper bekommen, welche sie als Verbindungen von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und HgCl_2 in verschiedenen Verhältnissen formulieren. Sie teilen nie vollständige Analysen, sondern nur Hg- und Cr-Bestimmungen mit; von diesen stimmt keine mit den Werten, welche ich für das von mir so oft dargestellte und analysierte Doppelsalz gefunden habe. Dieses höchst erstaunende Verhältnis hat mich natürlich zu sehr vielen Versuchen gezwungen,

¹ Ber. 22 (1889), 2045.

wo ich Lösungen untersucht habe, welche in ihrer Zusammensetzung den von diesen Verfassern untersuchten Lösungen ähnelten; nie habe ich jedoch eine andere Chromat-Sublimatverbindung als das oben beschriebene (immer durch Hg- oft auch durch Cr-Bestimmung identifiziert) bekommen, sonst nur Gemische oder auch Körper, welchen entweder Hg oder Cr mangelten. — Die erwähnten Verfasser mischten Lösungen von 2 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und 3 Teilen HgCl_2 , Salzsäure wurde zugesetzt, bis sich der entstandene Niederschlag soeben gelöst; aus dieser Lösung bekamen sie eine Verbindung mit 9.61% Cr, 55.94% Hg, als $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{HgCl}_2$ formuliert, und aus der Mutterlauge eine Verbindung mit 7.70% Cr (Mittel) und 59.52% Hg, als $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{HgCl}_2$ formuliert. Daß ich bei ähnlichen Versuchen andere Resultate bekommen, ist oben gezeigt. — Als die Verfasser Lösungen von gleichen Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und HgCl_2 mischten, den Niederschlag, welcher sehr viel Hg im Verhältnis zu Cr enthält, abfiltrierten und in ein wenig mehr Salzsäure (wahrscheinlich von 36%) als notwendig lösten, bekamen sie ein Salz mit 30.47% Cr (Mittel) und 19.14% Hg, als $3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HgCl}_2$ formuliert; ich bekam in dieser Weise (und auch mit 2 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und 3 Teilen HgCl_2) übersättigte Lösungen, aus welchen nur das gewöhnliche Salz auskristallisierte; da die Verfasser die Lösung konzentrieren mußten, um Kristallisation zu bekommen, hatten sie vielleicht zu viel Salzsäure zugesetzt und arbeiteten mit einer Lösung, welche den gleich zu erwähnenden nahe stand. — Aus stark salzsauren Lösungen bekamen die Verfasser einen Körper mit in einer Probe 32.73% Cr (Mittel) und 15.23% Hg, in einer anderen 32.80% Cr, als $4(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HgCl}_2$ formuliert; der Körper wurde sowohl aus Lösungen mit überschüssigem HgCl_2 als mit überschüssigem Chromat bekommen. Wie oben erwähnt, bekam ich aus stark salzsauren Lösungen das gewöhnliche Salz oder auch Körper, welchen entweder Hg oder Cr mangelte; auch wenn auf dem Wasserbade bis zu teilweiser Reduktion erhitzt wurde (um zu sehen, ob nicht Verbindungen enthaltend niedere Valenzstufen von Cr entstanden), wurden ähnliche Resultate bekommen. — Ich habe also keinen einzigen von den KRÜSS-JÄGERSchen Körpern bekommen. Wie man diese auffassen soll, ist ja schwierig zu sagen; bei den aus stark sauren Lösungen bekommenen Körpern liegt es nahe, an Gemische von dem Chlorchromat-Quecksilberchloriddoppelsalz und Ammoniumchlorochromat zu denken, aber ähnliche Annahmen sind ja fast unmöglich zu be-

weisen; vielleicht ist es wenigstens in einigen Fällen von Körpern die Frage, welche sehr kleine Existenzgebiete haben oder nur metastabil sind, und welche daher nur mehr zufällig zu bekommen wären; jedenfalls sind die vorhandenen analytischen Angaben kaum hinlänglich, um über die eventuellen Formeln sicher zu entscheiden.

Verbindungen von anderen Metallen.

$\text{Rb}_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Berechnete Mengen von RbCl , CrO_3 und HgCl_2 wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, das erhaltene Salz aus Wasser umkristallisiert.

Analyse: 0.8837 g gaben 0.4728 g HgS , 0.0768 g Cr_2O_3 und 0.2445 g RbCl .

	Berechnet:	Gefunden:
Rb	19.55	19.55
Cr	5.95	5.95
Hg	45.74	46.12

Der Quecksilbergehalt wurde zu hoch gefunden, weil bei der Reduktion Rückflußkühlung angewendet wurde (siehe bei dem Kaliumsalz).

Das Salz ist dem Kaliumsalz ähnlich. Eine gesättigte Lösung von 20.5° enthielt 5.35% Substanz.

Hierher gehörende Strontiumverbindungen sind in der Literatur erwähnt. IMBERT und BELUGOU¹ beschreiben ein aus salzsaurer Lösung bekommenes Salz $\text{SrCrO}_4\text{HCl}(\text{HgCl}_2)_2$ (es konnte auch $\text{Sr}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden); eine versprochene baldige Publikation über ähnliche Verbindungen von verschiedenen (nicht aufgezählten) Metallchromaten habe ich nicht auffinden können. BELUGOU² beschreibt auch ein, wie es scheint, nur einmal dargestelltes Salz $(\text{SrCrO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2)_2\text{HCl}$; ähnliche Verbindungen von Kalium oder Ammonium habe ich nicht darstellen können.

Bei Natrium habe ich keine hierhergehörenden Verbindungen bekommen. Nicht nur aus verdünnteren Lösungen bekommt man nur HgCl_2 , sondern auch als eine ziemlich große Menge einer Mutterlauge, aus welcher Natriumbichromat auskristallisiert hatte, mit einer warmen, ziemlich konzentrierten Lösung von 2 g NaCl und 8 g HgCl_2 versetzt wurde, kristallisierte nur HgCl_2 aus.

¹ Bull. soc. Chim. Paris [3] 17 (1897), 471.

² Bull. soc. Chim. Paris [3] 17 (1897), 473.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Über Berylliumarseniate.

Von

B. BLEYER und BR. MÜLLER.

Über Berylliumarseniate existieren bis jetzt nur einige spärliche Angaben von BERZELIUS, der ein in Wasser unlösliches Diberylliumarseniat erwähnt, das sich in Arsensäurelösung zu einem sauren Salze löst. Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit den Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit der Arsensäure.

Das Beryllium zeigt in seinem chemischen Verhalten einerseits mit dem Aluminium große Übereinstimmung, mit dem es die sehr erhebliche Hydrolyse seiner Verbindungen gemeinsam hat, andererseits kommt es in mancher Beziehung dem Magnesium nahe. Die Aluminiumarseniate sind aus wässriger Lösung nur in stark basischer Form zu erhalten, während die Magnesiumarseniate auch in wässriger Lösung als gut kristallisierende Salze entstehen, die erst nach längerer Berührung mit Wasser hydrolysiert werden; ferner liefert das Magnesium in wässriger Lösung ziemlich beständige Alkalimagnesiumarseniate, von denen das Ammoniumdoppelsalz gegen Wasser am beständigsten ist. Gemäß der chemischen Natur des Berylliums konnte man von ihm Verbindungen erwarten, die zwar stark hydrolysiert werden, in denen aber doch noch BeO zu As_2O_5 in einem bestimmten Verhältnis steht. Diese Erwartungen konnten bestätigt werden, indem das Be'' -Ion mit AsO_4''' -Ion unter Bildung von Arseniaten reagiert, und zwar in der Weise, daß Triberylliumarseniat entsteht, wenn man Diberylliumarseniat erwarten sollte und statt des erwarteten Triberylliumarseniat ein basisches Triberylliumarseniat sich bildet, in dem auf 1 Molekül normales Salz 1 Molekül BeO trifft. Das Monoberylliumarseniat wurde erhalten aus berechneten Mengen Hydroxyd und Arsensäure durch Auflösen des Hydroxyds in konzentrierter Arsensäurelösung und Abdunsten dieser Lösung über konzentrierter Schwefelsäure. Das Diberylliumarseniat wurde durch Erhitzen von Berylliumhydroxyd mit berechneten Mengen Arsensäure, die in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, im Bombenrohr bei ca. 220° erhalten. Es konnten ferner Alkaliberyl-

liumarseniate hergestellt werden, von denen das Ammoniumdoppelsalz gegen Wasser am beständigsten zu sein scheint, da es aus der wässerigen Lösung der Komponenten als normales Salz ausfiel, während das Kalium- und das Natriumberylliumarseniat nur als basische Salze erhalten werden konnten, in denen auf 1 Molekül normales Alkaliberylliumarseniat ein halbes Molekül BeO trifft. Werden diese Doppelsalze nicht sofort nach dem Ausfällen von der Mutterlauge getrennt, sondern läßt man sie mit dieser längere Zeit in Berührung, so geht die Hydrolyse weiter, indem sich der Alkali- und Arsensäuregehalt vermindert und der Gehalt an BeO und Wasser ansteigt. Es entstehen auch in diesen Fällen noch wohldefinierbare Salzgemische, die sich längere Zeit unter Wasser konstant erhalten und bei Einhaltung der gegebenen Verhältnisse immer erhältlich sind.

Das Monoberylliumarseniat kristallisiert in farblosen, blätterigen Kristallen; die anderen Verbindungen stellen weiße, amorphe Körper dar, die in kristallisierter Form nicht zu erhalten waren. Die besten Aussichten, die nichtkristallinen Kalium- und Natriumberylliumarseniate kristallinisch zu erhalten, bietet das Verfahren, die Komponenten zusammenzuschmelzen. Dahingehende Versuche zeigten jedoch bis jetzt kein befriedigendes Ergebnis.

Zur Darstellung der einzelnen Verbindungen ist noch zu bemerken, daß die berechneten Mengen der Komponenten in ziemlich konzentrierten Lösungen aufeinander einwirkten; die entstandenen Niederschläge wurden abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Um die Einwirkung des Wassers auf die einzelnen Körper zu studieren, wurden diese längere Zeit unter Wasser stehen gelassen oder man trennte den nach der gegenseitigen Einwirkung der Komponenten entstandenen Niederschlag erst nach längerer Zeit von der Mutterlauge.

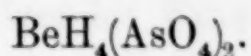
Die Analysen wurden nach folgender Methode ausgeführt: Die Substanz wurde in konzentrierter, eiskalter Salzsäure gelöst. In diese Lösung wurde unter Druck und Eiskühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, nach zweistündigem Stehenlassen das As_2S_5 durch einen bei 105° getrockneten Goochtiiegel filtriert, mit Wasser vollständig und dann mehrmals mit heißem Alkohol ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Beryllium durch Ammoniak ausgefällt, vollständig ausgewaschen, geglüht und als BeO gewogen. In dem verbleibenden Filtrat wurde nach Abrauchen der Ammoniumsalze das Kalium bzw. Natrium nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Bei den Ammoniumberyllium-

arseniaten wurde der Ammoniumgehalt durch Destillation als Ammoniak ermittelt.

1. Monoberylliumarseniat, $\text{BeH}_4(\text{AsO}_4)_2$.

Zur Darstellung wurden 23.0 Arsensäureanhydrid in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und in diese Lösung 4.31 g reines $\text{Be}(\text{OH})_2$ eingetragen. Die klare Flüssigkeit hinterließ nach dem Eindunsten über Schwefelsäure farblose, sehr hygroskopische Kristallblätter, die auf Ton getrocknet wurden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

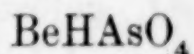


	Berechnet:		Gefunden:
1 BeO	25.10	8.62 %	8.99 %
1 As ₂ O ₅	229.92	79.00 „	78.51 „
2 H ₂ O	36.03	12.38 „	12.50 „ (Differenz)
	291.05	100.00 %	100.00 %

2. Versuche zur Darstellung von Diberylliumarseniat, BeHAsO_4 .

Mehrere und auf verschiedene Art und Weise modifizierte Versuche, zu dem Diberylliumarseniat zu gelangen, führten zu keinem einwandfreien Ergebnis. Das beste Resultat wurde noch erhalten durch Erhitzen von $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit As_2O_5 im zugeschmolzenen Rohr bei ca. 220°. Es wurden 11.50 Arsensäureanhydrid in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und diese Lösung mit 4.31 reinem $\text{Be}(\text{OH})_2$ mehrere Stunden im Rohr erhitzt. Der sich ergebende amorphe Rückstand wurde gewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
2 BeO	50.20	16.83 %	18.31 %
1 As ₂ O ₅	229.92	77.12 „	75.93 „
1 H ₂ O	18.01	6.05 „	5.76 „ (Differenz)
	298.13	100.00 %	100.00 %

3. Triberylliumarseniat, $\text{Be}_3\text{As}_2\text{O}_8, 15\text{H}_2\text{O}$.

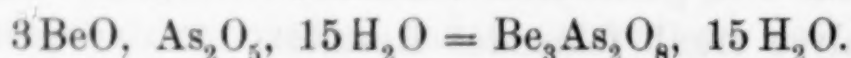
Wenn man nach dem Formelbild:



Diberylliumarseniat herstellen will, macht sich Hydrolyse geltend, wodurch bei der Wechselwirkung nach obigem Formelbild Triberylliumarseniat gefällt wird.

Eine Lösung von $40.2 \text{ Na}_2\text{HAsO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Essigsäure bis zur amphoteren Reaktion versetzt und diese Lösung mit einer solchen von $17.72 \text{ BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ gefällt. Es schied sich ein lockeres, weißes Pulver aus, das nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
3 BeO	75.30	13.13 %	13.35 %
1 As ₂ O ₅	229.92	40.09 „	40.15 „
15 H ₂ O	270.24	46.78 „	46.50 „ (Differenz)
	575.46	100.00 %	100.00 %

Bleibt das Triberylliumarseniat längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so geht die Hydrolyse unter Bildung basischer Salze weiter.

4. Basisches Triberylliumarseniat, $\text{Be}_3\text{As}_2\text{O}_8, \text{BeO}, 8\text{H}_2\text{O}$.

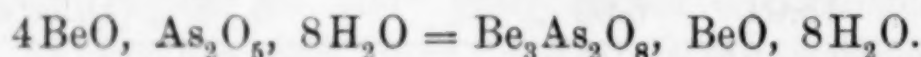
Nach dem Formelbild:



sollte aus der Wechselwirkung zwischen Trinatriumarseniat und Berylliumsulfat ein Triberylliumarseniat erwartet werden. Es entsteht jedoch infolge Hydrolyse ein basisches Arseniat, in dem auf 1 Molekül normales Salz 1 Molekül BeO trifft.

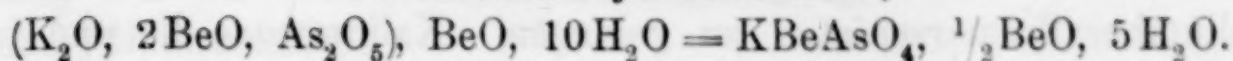
Es wurden $22.8 \text{ Na}_2\text{HAsO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ und 4.76 reines NaHCO_3 in 800 ccm Wasser zu Na_3AsO_4 gelöst und zu dieser Lösung eine solche von $14.38 \text{ BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter Wasser hinzugefügt. Der lockere, weiße Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
4 BeO	100.40	21.16 %	20.78 %
1 As ₂ O ₅	229.92	48.46 „	48.20 „
8 H ₂ O	144.13	30.38 „	31.02 „ (Differenz)
	474.45	100.00 %	100.00 %

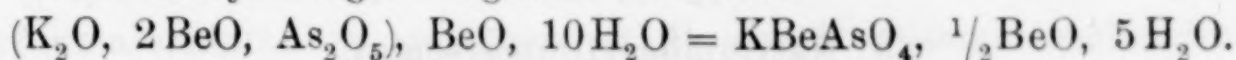
4. Kaliumberylliumarseniat,



Fügt man zu einer Lösung von einem Mol K_3AsO_4 eine solche von einem Mol $\text{BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$, so entsteht ein lockerer, weißer Niederschlag, der im Gegensatz zu den von Natriumarseniaten in Berylliumsulfatlösungen erzeugten Niederschlägen Alkali enthält.

9.00 wasserfreies KH_2AsO_4 und 5.6 KOH wurden in 100 ccm Wasser zu K_3AsO_4 gelöst und zu dieser Lösung eine solche von $8.90 \text{BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde sogleich abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

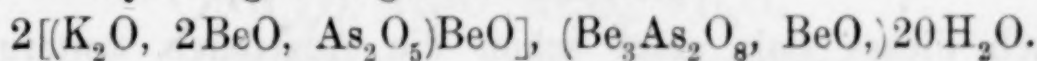
Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
1 K_2O	94.20	16.24%	15.82%
3 BeO	75.30	12.99 „	13.27 „
1 As_2O_5	229.92	39.68 „	39.35 „
10 H_2O	180.16	31.09 „	31.56 „ (Differenz)
	579.58	100.00%	100.00%

Es bildet sich also nach obigem Verfahren ein basisches Kaliumberylliumarseniat analog den Verhältnissen beim Triberylliumarseniat und basischen Triberylliumarseniat. Das Salz ist unter Wasser wenig beständig. Wie schon aus dem Analysenergebnisse hervorgeht (zu geringer Kaligehalt und zu hoher Gehalt an BeO und Wasser) wird es leicht hydrolysiert, wobei als endgültige Produkte K_3AsO_4 und ein stark basisches Triberylliumarseniat anzunehmen sind. Bei dieser Hydrolyse scheinen sich Gleichgewichte einzustellen; es wurde nämlich ein hochmolekulares Salzgemisch beobachtet, das sich stets bildete, wenn man das gefällte Kaliumberylliumarseniat 14 Tage mit der Mutterlauge in Berührung ließ. Dieses Salzgemisch war ziemlich beständig und zeigte bei der Analyse die Anwesenheit von einem Molekül basischen Triberylliumarseniats $\text{Be}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{BeO}$ auf je 2 Moleküle des ursprünglich vorhandenen basischen Kaliumberylliumarseniats.

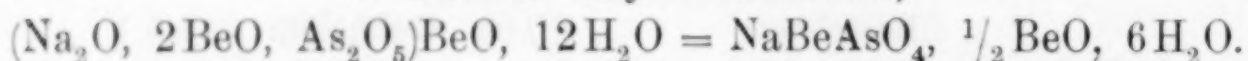
Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
2 K_2O	188.40	12.65%	12.63%
3 As_2O_5	689.76	46.30 „	45.50 „
10 BeO	251.00	16.86 „	17.54 „
20 H_2O	360.32	24.19 „	24.33 „ (Differenz)
	1489.48	100.00%	100.00%

Es wurden noch Versuche angestellt, auf anderem Wege zu Kaliumberylliumarseniaten zu gelangen. Kaliummono-di- und triarseniat wurden unter Zusatz von wechselnden Mengen KCl in einem Porzellantiegel vor dem Gebläse geschmolzen und in die Schmelze feingepulvertes BeO eingetragen. Die Schmelze wurde längere Zeit in Rotglut gehalten. Es konnten jedoch keine einheitlichen Produkte erhalten werden, ebensowenig wie bei der Fällung von Berylliumsalzlösungen mit Kaliummono- und -diarseniat. Die oben beschriebenen Verhältnisse aber, unter denen ein definierbares Kaliumberylliumarseniat entsteht, erwiesen sich bei Versuchswiederholung als konstant.

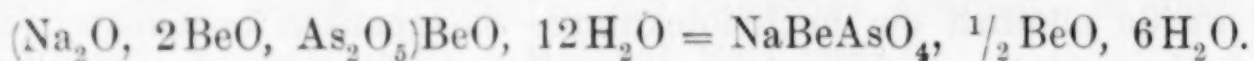
5. Natriumberylliumarseniat,



Wie oben erwähnt, bildet sich aus molekularen Mengen von Trinatriumarseniat und Berylliumsulfat ein basisches Triberylliumarseniat. Fügt man aber zu Trinatriumarseniat etwas weniger als die berechnete Menge $\text{BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$, so erhält man einen dichten Niederschlag, der außer Beryllium und Arsen auch Natrium enthält und nach sofortiger Trennung von der Mutterlauge, Auswaschen und Trocknen die obige Zusammensetzung, analog dem Kaliumsalz, zeigt.

Zur Darstellung wurden 15.1 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ und 2 NaOH in 100 ccm Wasser zu Na_3AsO_4 gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 7.5 $\text{BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser in kleinen Anteilen versetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

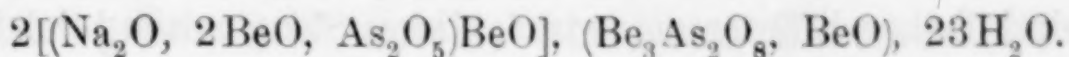


Berechnet:			Gefunden:
1 Na_2O	62.00	10.63 %	10.41 %
2 BeO	75.30	12.91 „	13.35 „
1 As_2O_5	229.92	39.41 „	39.12 „
12 H_2O	216.20	37.05 „	37.12 „ (Differenz)
	583.42	100.00 %	100.00 %

Auch dieses Salz zeigt schon die Anzeichen weitergehender Hydrolyse; wie beim Kaliumsalz läßt sich unter den Hydrolyseprodukten eine ziemlich beständige Phase beobachten, die sich immer zu bilden scheint, wenn man das frisch gefällte Natriumberylliumarseniat ca. 14 Tage mit der Mutterlauge in Berührung läßt. Das hochmolekulare Salzgemisch zeigt eine analoge Zusammen-

setzung wie das oben beschriebene Hydrolyseprodukt aus dem Kaliumberylliumarseniat.

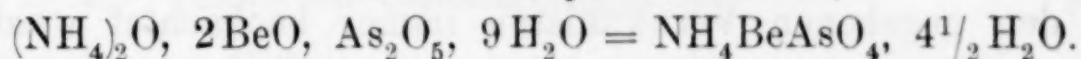
Die Analyse ergab folgendes Resultat:



Berechnet:			Gefunden:
2 Na ₂ O	124.00	8.21 %	7.98 %
10 BeO	251.00	16.63 „	16.65 „
3 As ₂ O ₅	689.76	45.71 „	47.10 „
23 H ₂ O	444.37	29.45 „	28.27 „ (Differenz)
	1509.13	100.00 %	100.00 %

Weitere Versuche, auf andere Weise zu definierbaren Natriumberylliumarseniaten zu gelangen, z. B. durch Zusammenschmelzen von Natriummono-di- oder -triarseniaten mit BeO unter Zusatz von NaCl führten nicht zu einheitlichen Produkten.

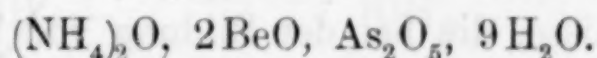
6. Ammoniumberylliumarseniat,



Von den Magnesiumalkaliarseniaten zeigt das Ammoniummagnesiumarseniat die größte Beständigkeit gegen Wasser, während die Natrium- und Kaliummagnesiumarseniate von Wasser sehr leicht vollkommen hydrolysiert werden. Ähnliche Verhältnisse scheinen auch beim Beryllium vorzuliegen. Im Gegensatz zu den Kalium- und Natriumberylliumarseniaten, die nur als basische Salze erhalten werden konnten, gelang es, ein normales Ammoniumberylliumarseniat durch Fällung in wässriger Lösung herzustellen; das Salz wurde sofort nach dem Ausfällen abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab auch in diesem Falle schon die Anzeichen beginnender Hydrolyse.

Zur Darstellung wurden 12.8 Na₂HAsO₄, 12 H₂O, 10.0 (NH₄)₂SO₄ und 2.04 Arsensäureanhydrid in 100 ccm kaltem Wasser gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 5.80 BeSO₄, 4 H₂O in wenig kaltem Wasser versetzt.

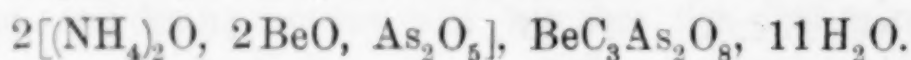
Die Analyse ergab folgendes Resultat:



Berechnet:			Gefunden:
1 (NH ₄) ₂ O	52.08	10.53 %	9.82 %
2 BeO	50.20	10.16 „	10.71 „
1 As ₂ O ₅	229.92	46.51 „	46.43 „
9 H ₂ O	162.15	32.80 „	33.04 „ (Differenz)
	494.35	100.00 %	100.00 %

Nach mehrtägiger Berührung mit Wasser ging das normale Ammoniumberylliumarseniat infolge Hydrolyse in ein Salzgemisch über, in dem auf 2 Moleküle des normalen Ammoniumdoppelsalzes 1 Molekül Triberylliumarseniat traf; dieses Salzgemisch blieb längere Zeit unter Wasser beständig.

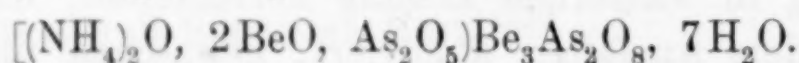
Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
2(NH ₄) ₂ O	104.16	8.92%	9.21%
3As ₂ O ₅	689.76	59.06 „	57.35 „
7BeO	175.70	15.05 „	15.98 „
11H ₂ O	198.18	16.97 „	17.46 „ (Differenz)
	1167.80	100.00%	100.00%

Andere Versuche zur Darstellung von Ammoniumberylliumarseniat führten stets zu Salzgemischen. Von diesen konnte eines unter den gegebenen Verhältnissen immer beobachtet werden, in dem auf 1 Molekül normales Ammoniumberylliumarseniat 1 Molekül Triberylliumarseniat traf. Dieser Körper bildet sich, wenn man 5.0 BeSO₄, 4H₂O in Wasser löst, die Lösung mit einem großen Überschuß von (NH₄)₂HAsO₄ (aus Arsensäureanhydrid und Ammoniak) fällt, den entstandenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure löst und die erwärmte salzsaure Lösung mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:



	Berechnet:		Gefunden:
1(NH ₄) ₂ O	52.08	6.70%	6.80%
5BeO	125.50	16.44 „	16.46 „
2As ₂ O ₅	459.84	60.24 „	60.08 „
7H ₂ O	126.11	16.62 „	16.66 „ (Differenz)
	763.33	100.00%	100.00%

Es muß weiteren Versuchen vorbehalten werden, die sehr komplizierten Verhältnisse, die bei der Bildung von Berylliumarseniaten vorliegen, erschöpfend aufzuklären.

Untersuchungen über die sogenannten Arsenite des Berylliums sind zurzeit im Gange, wobei es sich aller Voraussicht nach nicht um definierte Stoffe, sondern um Adsorptionsverbindungen handelt.

München, Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1912.

Über grüne und violette komplexe Chromiacetate.

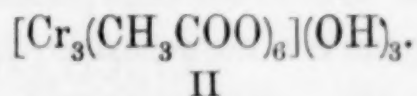
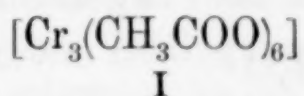
Von

R. F. WEINLAND und ERNST BÜTTNER.

Übersicht: Einleitung S. 293. I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichromibase S. 296. Experimenteller Teil S. 328. — II. Über eine einfache Darstellung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromibase S. 300. Experimenteller Teil S. 339. — III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromiverbindung S. 301. Experimenteller Teil S. 342. — IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromibase S. 304. Experimenteller Teil S. 344. — V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromibase S. 316. Experimenteller Teil S. 359. — Zusammenstellung der bis jetzt nachgewiesenen Chromessigsäurekomplexe S. 325. — VI. Über das Auftreten von Isomeren bei Chromiacetaten S. 325. Tabelle der Chromiacetate S. 326.

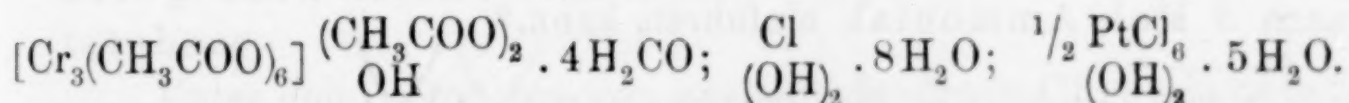
In mehreren Mitteilungen hatte der Eine von uns über Chromiacetate (-propionate, -formiate) berichtet, welche 3 Atome Chrom im Mol. enthalten und dadurch ausgezeichnet sind, daß die Essigsäurereste teils ionogen, teils nicht ionogen gebunden sind, und daß die komplexen, aus Chromatomen und Essigsäure- (Propionsäure-, Ameisensäure-)Resten bestehenden Kationen eine bei Aquosalzen sonst nicht beobachtete Beständigkeit zeigen.

Am besten untersucht ist bis jetzt eine grüne Reihe,¹ der das Kation I, bzw. die Base II zugrunde liegt:



Diese Reihe wurde fast gleichzeitig von A. WERNER² beobachtet.

Die Base tritt vorwiegend einsäurig auf, aber auch zwei- und dreisäurig. Es seien das Biacetat, das Chlorid und das sehr charakteristische Chloroplatinat angeführt:



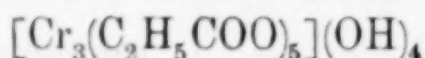
Das komplexe Kation ist so beständig, daß Ammoniak in der Kälte nicht wie bei den anderen Chromiaquosalzen sogleich Chromihydroxyd fällt, sondern erst beim Kochen.

¹ WEINLAND und FIEDERER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3236. — WEINLAND und DINKELACKER, ebenda **42** (1909), 2997.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3447.

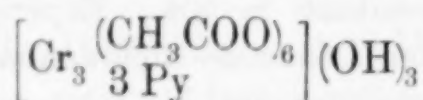
Die durchaus analogen Basen bilden die Ameisensäure, die Propionsäure und andere Fettsäuren.¹

Außer dieser grünen Reihe hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit K. HÖHN² bei den Chromipropionaten eine violette Reihe gefunden, welche im Kation zwar wiederum 3 Chromatome, dagegen nur 5 Propionsäurereste enthält, der also demgemäß die (meist ein- oder zweisäurige) Base



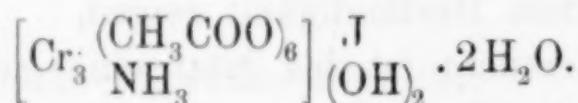
zugrunde liegt.

Das Kation der grünen Hexaacetato-trichromreihe vermag, ohne daß Essigsäurereste austreten, 3 Mol. Pyridin aufzunehmen;³ die entstehende Base

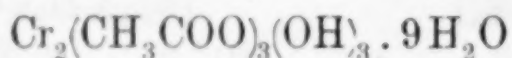


ist stärker basisch als die pyridinfreie, sie bildet auch mit schwachen Säuren Salze. Die Salze dieser Reihe sind viel schwerer in Wasser löslich als die der Hexaacetatobase. Sie sind blaßgrün, die wässrige Lösung ist dichroitisch grün und rot.

Ferner hat A. WERNER,⁴ ausgehend vom Chloro-pentamminchromchlorid, 1 Mol. Ammoniak in die grüne Hexaacetatobase einzuführen vermocht; die Salze dieser Hexaacetato-monammin-trichrombase sind grün, es sei das Jodid angeführt:



Endlich ist ein violettees, sehr basisches Acetat der Formel



beobachtet, über seine Konstitution aber nichts festgestellt worden.⁵

Wir (WEINLAND und BÜTTNER) haben die Untersuchung der komplexen Chromiacetate fortgesetzt und dabei fürs erste konstatiert, daß man in die Hexaacetatobase ebenso wie 3 Mol. Pyridin so auch 3 Mol. Ammoniak einführen kann.⁶

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3447.

² Z. anorg. Chem. 69 (1910), 158.

³ WEINLAND und GUSSMANN, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 167.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3451.

⁵ E. GUSSMANN, Z. anorg. Chem. 69 (1911), 217.

⁶ Diese Beobachtung haben wir in der Veröffentlichung über die Hexaacetato-tripyridin-trichrombase [Z. anorg. Chem. 67 (1910), 171] bereits mitgeteilt.

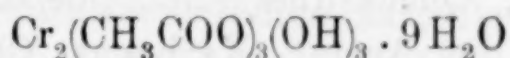
Ferner haben wir für die oben erwähnte Hexaacetato-monammin-trichrombase eine einfachere und durchsichtigere Darstellungsweise aufgefunden.

Bei dieser Untersuchung über den Eintritt von Ammoniak in die Hexaacetato-trichrombase haben wir Andeutungen erhalten, daß sie auch 2 Mol. Ammoniak aufzunehmen vermag.

Sodann haben wir beobachtet, daß beim Versuche, das Rhodanid der grünen Hexaacetatobase darzustellen, ein Rhodanrest in den Komplex eintritt, wodurch eine Verbindung entsteht, in deren wässriger Lösung kein Säurerest ionogen gebunden ist. Dieser Rhodanatokörper bildet die erste derartige Verbindung bei dem Hexaacetato-trichromkomplex.¹

Weiterhin vermochten wir, aus der bei mehrmaligem Eindampfen der wässrigen Lösung der grünen Hexaacetato-trichrombase entstehenden violetten Flüssigkeit Salze einer violetten Pentaacetato-trichrombase zu isolieren, die durch die Fähigkeit, zahlreiche Acetate zu bilden und überhaupt durch die Kristallisationskraft ihrer Salze ausgezeichnet ist.

Von dem oben erwähnten, basischen, violetten Chromiacetat der Formel



konnten wir nachweisen, daß es wie die anderen Chromiacetato-komplexe 3 Chromatome enthält, und daß ihm höchst wahrscheinlich ein Kation von 3 Chromatomen und 3 Essigsäureresten zugrunde liegt. Wir fanden außerdem, daß in dieses Kation unter bestimmten Bedingungen Ammoniak einzutreten vermag.

Schließlich beobachteten wir Verbindungen, die Salze von gleichzeitig zwei derartigen Chromiacetatobasen vorstellen, nämlich ein Doppelacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Pentaacetatobase, sowie ein gemeinsames Sulfat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase.

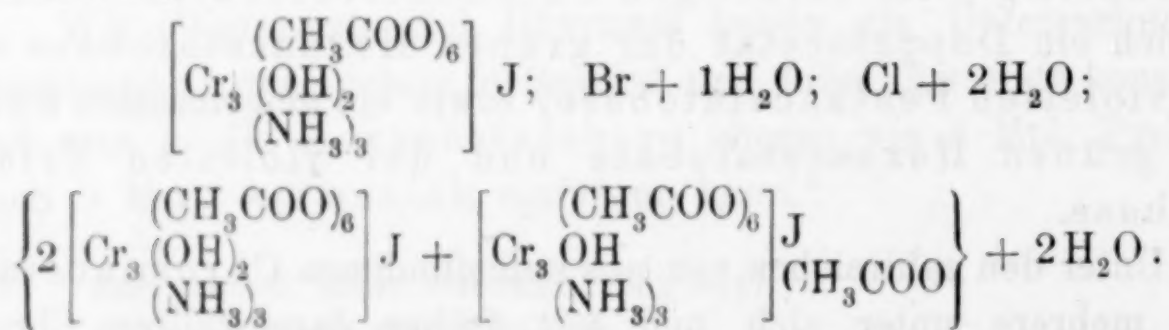
Unter den zahlreichen von uns aufgefundenen Chromiacetaten sind mehrere unter sich und mit früher dargestellten Chromiacetaten isomer.

¹ Bei dem Hexaacetato-monammin-trichromkomplex hatte WERNER schon eine solche Rhodanatoverbindung beobachtet, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3451.

I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichromibase.

Während Pyridin vom Kation der grünen Hexaacetato-base aufgenommen wird, wenn man ihr Biacetat mit Pyridin behandelt,¹ gelingt die Einführung von Ammoniak durch Einleiten von Ammoniakgas in die wässrige Lösung des Biacetats nicht, da hierbei nach einiger Zeit Chromhydroxyd gefällt wird. Der Eintritt von Ammoniak läßt sich dagegen bewerkstelligen, wenn man entweder in die absolut-alkoholische Lösung des Biacetats oder des sehr gut kristallisierenden Chlorids der Hexaacetatobase trockenes Ammoniak einleitet, oder wenn man die wässrige Lösung des Biacetats mit Ammoniumacetat und starkem Ammoniak versetzt. Die Bildung der ammoniakhaltigen Komplexe braucht einige Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ —1 Tag. Die Lösungen werden hierbei olivgrün und sie enthalten neben anderen Reaktionsprodukten Acetate der Hexaacetato-triammin-trichromibase. Diese läßt sich in Form eines Acetats oder gewisser schwerlöslicher Salze isolieren. Die Base ist charakterisiert durch die relative Schwerlöslichkeit zahlreicher Salze im Vergleich zur ammoniakfreien Base. Schwerlöslich sind z. B. das Rhodanid, Perchlorat, Perjodid, Jodid, Bromid, Chloroplatinat, Phosphormolybdänat, Quecksilberjodiddoppelsalz und das Pikrat, leichter löslich sind das Acetat, Karbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat u. a. Wir haben die Salze durch Zusatz des Alkalisalzes der betreffenden Säure zu den, wie oben beschrieben, zu erhaltenden Lösungen (event. nach teilweiser Konzentration) dargestellt, siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teile S. 329.

Die Salze enthalten meist 1 Säurerest auf 1 Mol. der Base. Es existieren aber auch solche mit 2 Säureresten. Folgende Salze wurden analysiert:



Von diesen Salzen ist zum qualitativen Nachweis am geeignetsten das schwerlösliche Jodid, das unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Tafeln und Durchkreuzungszwillinge bildet.

¹ WEINLAND und GUSSMANN, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 167.

Keines der von uns wiederholt dargestellten Salze enthielt weniger als sechs Essigsäurereste, woraus wir schließen, daß im Kation der Base die sechs Essigsäurereste der Trichromhexaacetatobase noch vorhanden sind. Dies war auch bei der Tripyridinbase der Fall. Überhaupt gleichen die Triamminsalze den Tripyridinverbindungen.

Über die Konstitution des ammoniakhaltigen Kations läßt sich ebensowenig wie über diejenige des pyridinhaltigen eine Angabe machen.

Was die Eigenschaften der Salze betrifft, so sind diejenigen mit farblosen Säuren in festem und kleinkristallinischem Zustande blaßgrünlich gefärbt. Großkristallisiert haben wir kein Salz erhalten können. Ihre wässrige Lösung ist olivgrün, während diejenige der Salze der Tripyridin-hexaacetatobase im durchfallenden Lichte dichroitisch grün und rot ist. Die wässrige Lösung der primären und sekundären Salze reagiert neutral. Versucht man eines der Salze aus kaltem Wasser oder Methylalkohol umzukristallisieren, so erhält man ammoniakärmere Verbindungen. Ob hierbei Kationen mit 2 oder mit 1 Mol. NH_3 sich bilden, haben wir nicht mit Sicherheit entscheiden können. Zwar fällt Jodkalium aus Lösungen, die einige Zeit gestanden haben, gut kristallisierte Jodide aus, die gelegentlich 2 Mol. NH_3 enthalten, aber diese Jodide liefern beim Umfällen meistens wieder ammoniakreichere Salze, so daß es möglich ist, daß die Salze mit 2 Mol. NH_3 Doppelverbindungen von solchen mit 3 und 1 Mol. NH_3 , oder solche mit 3 Mol. NH_3 und ammoniakfreien Salzen vorstellen. Ebenso schied sich aus einer konzentrierten, mit viel Ammoniumacetat und starkem Ammoniak versetzten Lösung des Biacetats der Hexaacetatobase ein Acetat in schönen, zu würfelähnlichen Häufchen aggregierten, blaßgrünen Kriställchen aus, dessen Ammoniakgehalt meist zwischen 2 und 3 Mol. schwankte, in einigen Fällen aber auch unter 2 Mol. herunterging. Aus mehreren von ihnen stellten wir Jodide dar, die zwar unter dem Mikroskop einen einheitlichen Eindruck machten, deren Ammoniakgehalt aber ebenfalls zwischen 2 und 3 Mol. schwankte. Außerdem war das Verhältnis von Cr zu NH_3 im Jodid fast stets ein anderes, als im Ausgangsmaterial. Auch aus diesem Acetat konnten wir Salze mit 2 Mol. NH_3 im Kation nicht darstellen.

Ebensowenig waren wir imstande, aus den Triamminsalzen die Monamminsalze von WERNER (siehe oben S. 294) zu gewinnen. Läßt man nämlich die wässrige Lösung eines der Salze längere

Zeit stehen, so gibt schließlich Jodkalium keine Fällung mehr, woraus hervorgeht, daß keine Triammin- und wohl auch keine Diamminbase mehr vorhanden ist. Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß man aus dieser Lösung ein Salz mit 1 Mol. NH_3 zu isolieren vermöchte. Das ist aber nicht der Fall.¹

Aus wässrigen Lösungen von Salzen der Triammin-hexaacetato-base scheidet sich auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kein Chromihydroxyd aus, auch findet keine Änderung der Reaktion und der Farbe statt. Beim Erhitzen der Lösungen zum Sieden und längerem Kochen tritt ebenfalls keine Abscheidung von Chromihydroxyd ein, auch wird kein Ammoniak frei, aber die Lösung färbt sich blaugrün und nimmt Opaleszenz an. Die Reaktion ist nach wie vor neutral.

Versetzt man die wässrige Lösung eines der Triamminsalze mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, so wird die Lösung bei längerem Stehen schmutzig-violett, später blaugrün, und es scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden etwas Chromihydroxyd ab. Erhitzt man jedoch zum Sieden, so tritt bald Fällung von Chromihydroxyd ein; aber diese wird erst durch längeres Kochen vollständig. Alkalien und Alkalikarbonate fallen bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Kochen wird jedoch allmählich Chromihydroxyd niedergeschlagen.

Mineralsäuren zersetzen die Salze in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen schneller unter Bildung des betreffenden Chromisalzes; Ammoniak fällt aus Lösungen, welche ein solches enthalten, sogleich Chromihydroxyd.

Der basische Charakter der Hexaacetatobase wird, wie es beim Eintritt des Pyridins der Fall war, so auch durch das Ammoniak verstärkt. Die Triamminbase ist imstande, ein Cyanid und ein Karbonat zu bilden, wozu die ammoniakfreie Base nicht befähigt ist. Außerdem fallen auch in verdünnter wässriger Lösung sekundäre Salze aus.

Wir haben endlich noch folgende Salze dieser Reihe durch Zusatz des Alkalisalzes der betreffenden Säure zur wässrig-ammoniakalischen Lösung des Acetats der Triamminbase dargestellt:

¹ Dagegen sei hier erwähnt, daß wir das Acetat der WERNERSchen Monammin-hexaacetato-base durch Erhitzen des Biacetats der Hexaacetato-base in konzentrierter wässriger Lösung mit Ammoniumacetat (ohne Zusatz von Ammoniak) darstellen konnten (siehe unten S. 300).

Sulfat, mit Natriumsulfat, hellgrüne, kleine Nadeln, sehr leichtlöslich.

Thiosulfat, mit Natriumthiosulfat, hellgrüne, kleine, kurze Stäbchen und Durchkreuzungszwillinge, leichtlöslich.

Fluorid, mit Kaliumfluorid, hellgrüne, kurze Nadeln, leichtlöslich.

Perjodid, mit Jodjodkalium, braungelbe, kleine Würfel, sehr schwerlöslich.

Perchlorat, mit Natriumperchlorat, hellgrünes Pulver, sehr schwerlöslich.

Nitrat, mit Natriumnitrat, hellgrüne, sehr lange, schmale, dachförmig begrenzte Tafeln, Durchkreuzungszwillinge, ziemlich leichtlöslich.

Nitrit, mit Kaliumnitrit, hellgrüne, kleine Würfel, ziemlich schwerlöslich.

Karbonat, mit Natriumkarbonat, hellgrüne, kurze Stäbchen, ziemlich leichtlöslich.

Phosphat, mit primärem Ammoniumphosphat, hellgrüne, feine Körnchen, sehr leichtlöslich.

Molybdänat, mit Ammoniummolybdänat, hell-olivgrüne, quadratförmige, meist aggregierte Blättchen, ziemlich schwerlöslich.

Permanganat, mit Kaliumpermanganat, rosarotes Pulver, ziemlich schwerlöslich.

Phosphormolybdänat, mit Phosphormolybdänsäure, blaß gelbgrüne, sehr feine Körnchen, sehr schwerlöslich.

Quecksilberjodiddoppelsalz, mit Quecksilberjodidjodkalium, hellgrüne, fast weiße, sehr kleine Stäbchen, äußerst schwerlöslich.

Tetranitro-diammin-kobaltiat, mit Ammoniumtetranitro-diammin-kobaltiat, gelbgrüne, metallisch glänzende, große quadratförmige, dünne Blättchen, teils mit abgeschnittenen Ecken und einspringenden Seitenkanten.

Ferrocyanid, mit Kaliumferrocyanid, hellgrüne, quadratförmige, häufig aggregierte Blättchen, leichtlöslich.

Kobalticyanid, mit Kaliumkobalticyanid, hellgrüne, dicke, meist sternförmig aggregierte Nadelchen, weniger leichtlöslich.

Cyanid, mit Cyankalium, hellgrünes, feines Pulver, leichtlöslich.

Rhodanid, mit Rhodankalium, hellgrüne, feine Nadeln, sehr schwerlöslich.

Chloroplatinat, mit Natriumchloroplatinat, hellgrüne, längliche, schräg abgeschnittene Platten, die häufig fächerförmig aggregiert sind, ziemlich weniglöslich.

Formiat, mit Ammoniumformiat, hell olivgrüne, metallisch glänzende, sehr dünne rechteckige Tafelchen mit nur wenig abgeschnittenen Ecken, leichtlöslich.

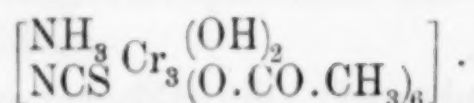
Acetat, mit Ammoniumacetat, hell olivgrüne, metallisch glänzende, große, dünne, quadratförmige Blätter, leichtlöslich.

Oxalat, mit Kaliumoxalat, hellgrüne, sehr dünne, sechsseitige Tafelchen, häufig zu Aggregaten kombiniert, leichtlöslich.

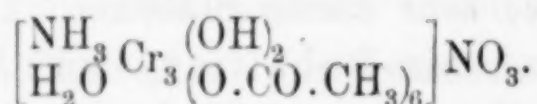
Pikrat, mit Pikrinsäure, gelbgrüne flache Tafeln, doppelt bis dreimal so lang als breit, mit trichterförmiger Begrenzung, Durchkreuzungszwillinge, sehr schwerlöslich.

II. Über eine einfache Darstellung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromi-base.

Wie oben (S. 294) mitgeteilt, hat WERNER,¹ ausgehend vom Chloropentammin-chromchlorid, Salze einer Monammin-hexaacetato-trichrom-base erhalten. Er erhitzte Chloropentammin-chromchlorid mit Rhodankalium und Eisessig und gelangte auf umständlichem Wege zu einer Rhodanato-monammin-hexaacetato-trichrom-Verbindung von der Formel:

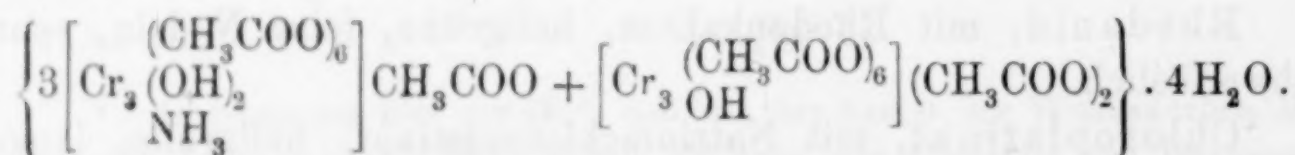


Aus ihr stellte er mittels Salpetersäure das Nitrat der Monamminbase dar, wobei die Rhodanatogruppe eliminiert wurde



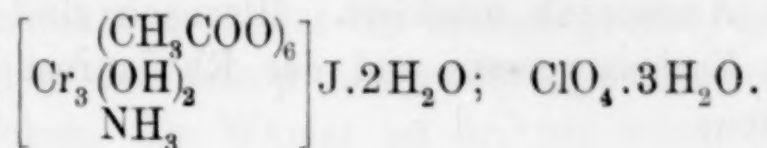
Aus diesem Nitrat gewann er sodann das Jodid derselben Base.

Wir beobachteten, daß man ein Acetat dieser Base viel einfacher durch Erhitzen einer Lösung des oft genannten Biacetats der Hexaacetato-trichrombase mit Ammoniumacetat auf dem Wasserbade erhält. Dieses Acetat stellt eine Verbindung von 3 Mol. des Monoacetats der Monamminbase mit 1 Mol. Biacetat der ammoniakfreien Hexaacetatobase vor:



¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3451.

Es ist in kaltem Wasser zwar langsam, aber doch reichlich löslich. In heißem Wasser löst es sich schnell. Aus beiden Lösungen erhält man beim Verdunsten das Salz nicht wieder zurück. Durch Jodkalium und Natriumperchlorat kann man aus den in der Kälte¹ bereiteten Lösungen die betreffenden Salze der Monamminbase fällen, welchen folgende Formeln zukommen:



Dagegen erhält man bemerkenswerterweise mittels Rhodankalium Salze, welche mehr als 1 Mol. NH_3 und zwar 1—2 Mol. im Molekül Rhodanid enthalten. Dies rührt wohl daher, daß das Monamminacetat in wässriger Lösung Veränderungen in dem Sinne erleidet, daß einerseits ammoniakfreie Hexaacetato-trichrombase und andererseits Triammin- und wohl auch Diammin-hexaacetatobase entstehen. Aus einer solchen Lösung fallen, da das Rhodanid der Triamminbase sehr schwerlöslich ist, das Rhodanid der ammoniakfreien Hexaacetatobase dagegen leichtlöslich ist, ammoniakreichere Salze aus, als der Monamminbase entspricht.

Auch ein Quecksilberjodiddoppelsalz, das ziemlich schwerlöslich ist, enthielt auf drei Cr-Atome etwa 1.7 Mol. NH_3 . Desgleichen erhält man gelegentlich Jodide, welche zuviel Ammoniak aufweisen. Um reines Monamminjodid zu erhalten, fällt man daher durch Zusatz von wenig Jodkalium zuerst das schwerlösliche Triamminjodid aus und scheidet dann nach der Filtration durch weitere sehr reichliche Zugabe von Jodkalium das Monamminjodid ab.

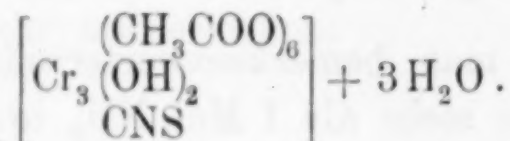
Die Salze der Monamminbase sind von grüner Farbe mit einem Stich ins Olivgrüne, sie zeigen frisch gefällt schönen Metallglanz.

III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung.

Bei dem Versuche, das Rhodanid der Hexaacetato-trichromi-base aus der wässrigen Lösung des Biacetats mit Rhodankalium darzustellen, beobachteten wir, als die Lösung erwärmt wurde, die Abscheidung eines grasgrünen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Körpers. Die Untersuchung desselben ergab, daß er zwar die Zusammensetzung eines normalen Rhodanids hatte, daß

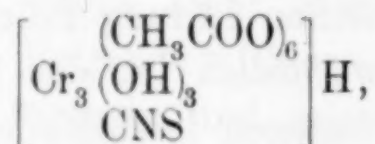
¹ Die in der Hitze bereiteten Lösungen enthalten die Monamminbase nicht mehr, denn sie geben mit den angeführten Salzen keine Fällungen.

er aber kein solches vorstellt, sondern vielmehr das Rhodan in nicht ionogener Bindung enthält. Denn seine methylalkoholische, mit Wasser unter Abkühlung verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht die bekannte Rotfärbung, diese tritt erst nach längerer Zeit auf. Desgleichen fällt Silbernitrat aus derselben Lösung ganz langsam Rhodansilber aus. Selbstverständlich ist das Chrom des Körpers gegen Ammoniak maskiert. Hiernach sind in dieser Verbindung sechs Essigsäurereste und der Rhodanrest direkt an das Chrom gebunden:



Sie gehört daher wahrscheinlich in die Gruppe der Verbindungen vom Typus des Trinitro-triammin-kobalts.

Der Körper könnte aber auch, indem Wasser eintritt, eine Säure sein:



wofür seine leichte Löslichkeit auch in verdünnten Basen (Ammoniak, Pyridin) zu sprechen scheint, sowie die Tatsache, daß von den drei Wassermolekülen im Vakuum über Schwefelsäure auch im Laufe von Monaten sich nicht mehr als zwei verflüchtigen.

Wie oben erwähnt, ist die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich. Indessen löst sich bei andauerndem Schütteln im Laufe eines halben Tages doch soviel, daß eine grüne Lösung entsteht. Diese enthält aber nicht mehr den Rhodanatokörper, sondern das Rhodanid der Hexaacetatobase, insofern Eisenchlorid und Silbernitrat sogleich die Rhodanreaktionen geben. Dagegen ist in der Lösung in verdünntem Ammoniak kurze Zeit nach ihrer Darstellung der Rhodanatokörper noch vorhanden, denn sie gibt nach dem Ansäuern weder mit Eisenchlorid noch mit Silbernitrat eine Rhodanreaktion.

Diese Verbindung ist die erste derartige von der Trichrom-hexaacetato-Reihe.¹ Wir haben vergebens versucht, in diese Reihe andere Säurereste, als das Rhodan, nichtionogen einzuführen. Es ist allerdings möglich, daß das von GUSSMANN² und auch wieder-

¹ WERNER hat ein Rhodanato-hexaacetato-monammin-trichrom erhalten (dessen Formel siehe oben S. 300).

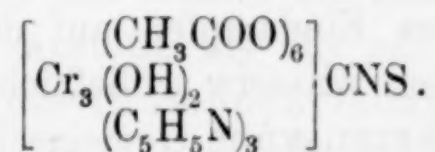
² Z. anorg. Chem. 69 (1911), 220.

holt von uns erhaltene (siehe S. 329), sehr schwerlösliche, grüne Acetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hierher zu rechnen wäre. Es bildet sich beim längeren Erhitzen des Biacetats der Hexaacetatobase auf $100-110^\circ$. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, und man kann daher nicht feststellen, ob wirklich kein Essigsäurerest in ihm ionogen gebunden ist.

Der Rhodanatokörper bildet ein lebhaft grünes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop quadratförmige Blättchen mit abgeschnittenen Ecken. In Wasser ist er, wie schon oben erwähnt, ziemlich schwer löslich. Die Lösung ist nur schwach grün gefärbt. Er ist dagegen leichtlöslich in Methyl- und Äthylalkohol und, wie oben erwähnt, in Basen, etwas weniger in Aceton, nicht in Eisessig, Äther und Chloroform. Die methylalkoholische, mit Wasser versetzte Lösung reagiert neutral.

Die Verbindung löst sich in konzentriertem, 20%igem Ammoniak ziemlich leicht; die Lösung ist zuerst grasgrün, wird dann blaugrün, nach einiger Zeit violett und geseht schließlich zu einer graublauen Gallerte.

Von heißem Pyridin wird die Rhodanatoverbindung reichlich gelöst, man erhält hierbei eine olivgrüne Flüssigkeit. In kaltem Pyridin löst sich der Körper ebenfalls in erheblicher Menge; aus der Lösung kristallisiert beim Verdunsten des Pyridins das Rhodanid der Tripyridin-hexaacetato-trichromi-base¹ in lang zugespitzten Doppelpyramiden von hellgrüner Farbe aus:



Von kalter Sodalösung wird die Rhodanatoverbindung nur wenig aufgenommen, die entstehende Lösung besitzt grüne Farbe. Behandelt man aber die Verbindung mit warmer Sodalösung, so löst sich mehr, als im ersteren Falle, die Farbe der Lösung ist jedoch blaugrün, was beweist, daß hierbei schon Zersetzung des Rhodanatokörpers eingetreten ist. Die Farbe der in der Wärme dargestellten Lösung wird nach längerem Stehen blau, und nach ca. 24 Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellblauen Gallerte.

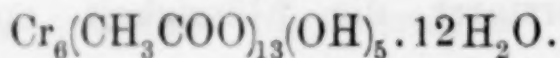
¹ WEINLAND und GUSSMANN, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 174.

IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base.

Bei der Darstellung des oben S. 297 erwähnten, zu würfelförmlichen Häufchen aggregierten, Acetats einer ammoniakhaltigen Hexaacetato-trichrombase beobachteten wir in einem Falle neben jenem grünen Salze einen violetten, in Nadeln kristallisierenden Körper. Wäscht man beide auf der Nutsche mit Alkohol, so kann man die violette Mutterlauge vollständig entfernen. Behandelt man nunmehr das Salzgemenge mit Wasser, so löst sich lediglich der violette, nicht aber der grüne Körper. Aus der violetten Lösung scheidet sich dann auf Zusatz von Ammoniumacetat der erstere wieder aus. Eine Untersuchung über die Ursache des Auftretens dieser violetten Verbindung ergab, daß man diese nur erhält, wenn man bei der Darstellung des würfelig aggregierten Acetats von einem Biacetat der Hexaacetatobase ausgeht, das nicht lediglich, wie unten S. 329 beschrieben, durch Verdampfen der erstmals erhaltenen stark essigsauren Lösung dargestellt, sondern das so bereitet worden war, daß die wässrige Lösung des zuerst erhaltenen Biacetats auf dem Wasserbade verdampft und dieses Verfahren wiederholt wurde. Hierbei nimmt das grüne Biacetat einen Stich ins Violette an. Aus diesem Acetat erhält man den violetten, nadligen Körper in reichlicherer Ausbeute, und wenn zur Lösung des Biacetats nur Ammoniumacetat, aber kein Ammoniak zugesetzt wurde, ohne Beimengung des grünen, ammoniakhaltigen Acetats.

Daß Lösungen des grünen Biacetats der Hexaacetatobase durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers schließlich rein violett werden, war schon früher von WEINLAND in Gemeinschaft mit DINKELACKER¹ und GUSSMANN² beobachtet worden. Dem letzteren war es gelungen, aus den violetten Lösungen ein sehr basisches, violettes, bipyramidales Acetat zu isolieren. Von diesem Acetat wird im V. Abschnitt die Rede sein (S. 316).

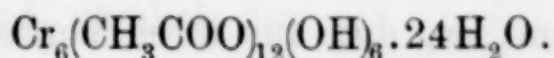
Die Analyse des violetten, nadligen Acetats ergab, daß in ihm auf sechs Cr-Atome 13 Essigsäurereste kommen und daß es frei ist von Ammoniak. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



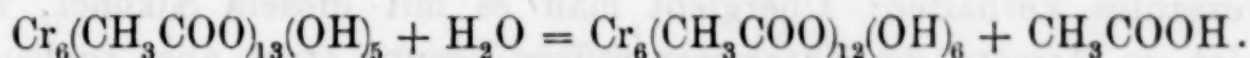
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3003.

² Z. anorg. Chem. 69 (1911), 217.

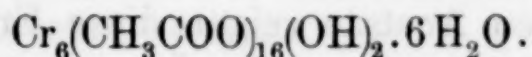
Versucht man dieses Acetat aus Wasser umzukristallisieren, so erhält man ein in großen, dunkelvioletten Rhomboedern¹ kristallisierendes Acetat, welches essigsäureärmer ist und die Formel besitzt:



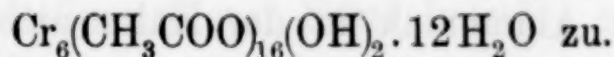
Der Essigsäureverlust ist eine Folge der hydrolytischen Spaltung des ersten Acetats:



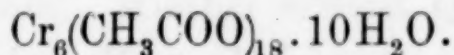
Löst man das letztere Acetat in Alkohol und verdünnter Essigsäure, so erhält man ein Acetat, das an Essigsäure reicher ist, als das erstmals erhaltene nadlige Acetat. Es enthält nämlich auf sechs Cr-Atome 16 Essigsäurereste und besitzt die Formel:



Dasselbe Acetat mit anderem Wassergehalt scheidet sich aus einer Lösung des rhomboedrischen Acetats in Eisessig durch Zusatz von wasserfreiem Äther aus. Ihm kommt die Zusammensetzung



Aus einer Lösung des rhomboedrischen Acetats in 100⁰/₆ igem Eisessig scheidet sich ein noch essigsäurereicheres Acetat ab von der Formel:



Diese sauren Acetate sind sämtlich violett gefärbt.

Beim Versuch, sie aus Wasser umzukristallisieren, verlieren die drei letzteren sauren Acetate, wie das nadlige, Essigsäure, und es scheidet sich wieder das rhomboedrische Salz ab.

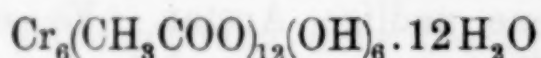
Das letztere ist durch seine Kristallform, sowie durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Es ist das leitende Salz dieser Reihe. Alle anderen Salze, die mehr Essigsäure im Anion enthalten und auch diejenigen mit Mineralsäuren, wie z. B. das Chloridacetat, geben dieses Acetat bei der Behandlung mit heißem Wasser unter Abspaltung der betreffenden Säure durch hydrolytische Dissoziation. Man kann es auch, ohne vorher das nadlige Acetat darzustellen, direkt aus dem Biacetat der Hexaacetato-base gewinnen (siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teil S. 347). Außerdem läßt es sich aus dem oben (S. 304) angeführten essigsäurearmen violetten, bipyramidalen Chromiacetat durch Behandeln mit

¹ Siehe unten S. 350.

verdünnter Essigsäure erhalten (siehe unten S. 322 im V. Abschnitt und S. 349 im Experimentellen Teil).

Das rhomboedrische Acetat ist in Wasser von 17.5° im Verhältnis 1:21.5 löslich. Die anderen Acetate sind darin viel leichter löslich, und so kommt es, daß aus ihren konzentrierten Lösungen, in denen sie hydrolytisch gespalten sind, jenes sich ausscheidet.

Gegen Methylalkohol zeigt das rhomboedrische Acetat ein interessantes Verhalten: Übergießt man es mit diesem Alkohol, so findet im Moment des Zusammentreffens Lösung statt, aber sogleich scheidet sich ein hellvioletttes Salz aus, welches das wasserärmere Hydrat:



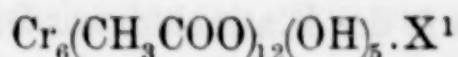
vorstellt. Die anderen Acetate zeigen diese Erscheinung nicht, sie lösen sich in Methyl- und auch in Äthylalkohol nur sehr wenig. Das beste Lösungsmittel für das rhomboedrische Acetat ist Eisessig; in dieser Lösung befinden sich natürlich saure Acetate.

Die wässrige Lösung von allen dieser Reihe angehörenden Acetaten wird von Ammoniak in der Kälte nicht sogleich gefällt, und auch beim Erwärmen tritt die Fällung langsamer ein, als bei der grünen Hexaacetatobase. Hieraus geht hervor, daß auch in diesen violetten Acetaten ein sehr beständiger Chrom-Essigsäurekomplex vorhanden ist.¹

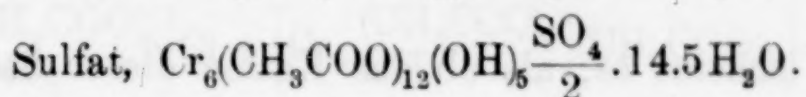
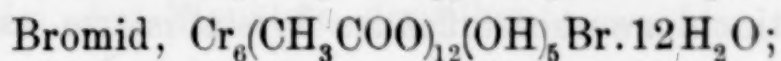
Um die Zusammensetzung dieses Komplexes festzustellen, war zu ermitteln, wie viele von den Essigsäureresten ionogen und wie viele direkt an das Chrom gebunden sind und ferner, ob das komplexe Kation nicht, wie bei der grünen Trichrom-hexaacetatobase drei Cr-Atome enthält und daher die obigen Formeln halbiert werden müssen. Hierzu suchten wir den oder die Essigsäurereste des Anions durch andere Säurereste zu ersetzen. Hierbei fanden

¹ Ob eines der von RECOURA (*Compt. rend.* 129 (1899), 159, 209, 288) bzw. COLSON (*Compt. rend.* 141 (1905), 332, 1026) beschriebenen violetten Chromiacetate etwa hierher gehört, haben wir nicht untersucht. RECOURA stellte ein Acetat „en lamelles minces, brillantes, violettes“ dar und nennt es nach dem Verhalten gegen Alkalien „Chromi-mono-essigsäure“, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. Ein anderes violettes Acetat, die „Chromi-diessigsäure“ $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, erhielt er nur in Lösung und hat es nicht isoliert. — COLSON beschreibt ein violettes, basisches Acetat der Formel $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als „paillettes amorphes“. Aus der wässrigen Lösung dieser Acetate wird nach den Angaben der beiden Autoren durch Alkalien kein Chrom gefällt.

wir, daß die in reinem Zustand isolierten Salze mit Ausnahme eines Formiats nach der allgemeinen Formel

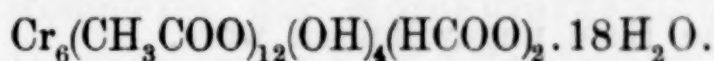


zusammengesetzt sind, nämlich das



Denkt man sich in diesen Salzen den Rest X durch Essigsäure ersetzt, so gelangt man zu dem Acetat der Formel $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5(\text{CH}_3\text{COO})$, welches in dem zuerst erhaltenen Salz der Reihe, dem nadelförmigen Acetat, vorliegt.

Ein von uns dargestelltes Formiat enthielt gleichfalls zwölf Essigsäurereste auf sechs Cr-Atome, aber zwei Ameisensäurereste:



Was die Darstellung dieser Salze betrifft, so erhält man diejenigen mit den Mineralsäuren, indem man eine gesättigte Lösung des nadligen oder rhomboedrischen Acetats mit einem geringen Überschuß der betreffenden Säure versetzt und über Schwefelsäure im Vakuum verdampfen läßt. Hierbei erweist sich das violette Kation als ziemlich beständig, nur wenn die Lösung zu lange steht oder bei großem Überschuß an Mineralsäure wird sie grün, indem sich das Chromisalz der betreffenden Säure bildet. Die Lösung wird dann durch Ammoniak sogleich gefällt. Man kann aber auch mit einem größeren Überschuß an Mineralsäure arbeiten, wenn man dafür Sorge trägt, daß das darzustellende Salz sich sogleich abscheidet; dies ist der Fall, wenn man das rhomboedrische Acetat mit der betreffenden, ziemlich konzentrierten Mineralsäure in nicht zu großer Menge zerreibt. Nach kurzer Zeit erhält man dann einen Brei des neuen Salzes.

Das Formiat bereitet man durch Zerreiben des rhomboedrischen Acetats mit 85%iger Ameisensäure, wobei sich dieses in das in feinen Nadeln kristallisierende Formiat verwandelt.

Wir haben zahlreiche Versuche unter weitgehender Änderung der Darstellungsweise angestellt, ob sich nicht Salze, besonders Chloride und Bromide erhalten lassen, welche auf sechs Cr-Atome weniger

¹ X = einwertiger Säurerest.

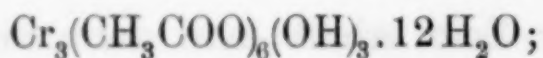
als zwölf Essigsäurereste enthalten. Dies gelang aber nicht. Auch viele andere Säuren, die mit der grünen Hexaacetatobase teilweise typische Salze bilden, wie die Platinchlorwasserstoffsäure, die Chromsäure, ferner die Phosphorsäure, die Oxalsäure und die Molybdänsäure lieferten weder als solche noch in Form von Salzen mit dem rhomboedrischen Acetat ein entsprechendes Salz; speziell aus einer Lösung in Platinchlorwasserstoffsäure kristallisierte es unverändert wieder aus.

Hiernach scheint es, als ob das Kation dieser Salze auf sechs Cr-Atome zwölf Essigsäurereste enthielte, und das rhomboedrische Acetat $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ wäre die freie Base. Hiergegen spricht aber einmal, daß die wässrige Lösung dieses Acetats nicht im geringsten alkalisch, sondern frisch bereitet neutral und nach einigen Tagen sauer reagiert. Sodann scheidet sich dieses Acetat aus essigsäuren und auch aus mineralsauren Lösungen (von Bromwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure) wieder aus, was für eine Base ungewöhnlich wäre.

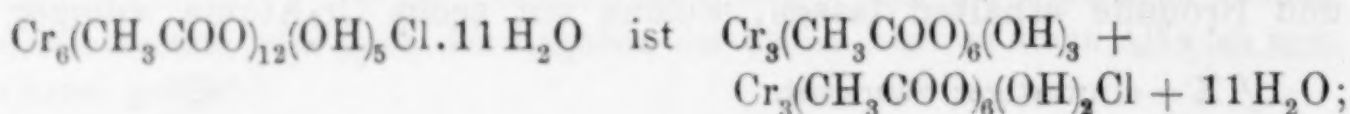
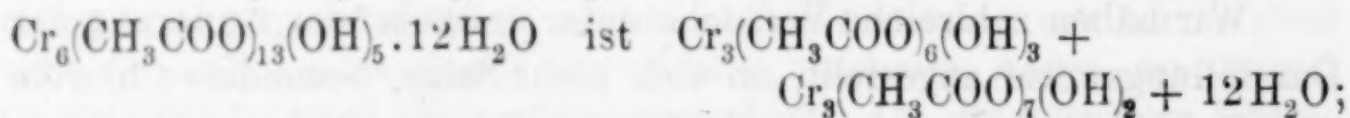
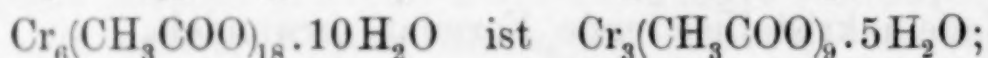
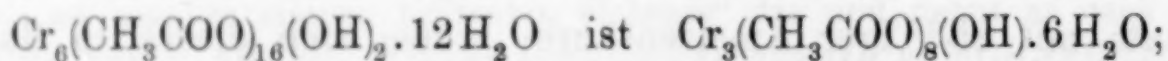
Wenn unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen zur Darstellung von Salzen mit anderen Säuren dieses Acetat oder die oben angeführten Salze mit zwölf Essigsäureresten auf sechs Cr-Atome die schwerlöslichsten Salze waren, dann mußten trotzdem nicht die zwölf Essigsäurereste zum Kation zu gehören, sondern einer oder mehrere von ihnen konnten sich im Anion befinden.

Wir wollen nun zunächst die Frage erörtern, ob der Komplex sechs oder drei Chromatome enthält und sodann auf die Auseinandersetzung über die Zahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste zurückkommen. Alle analytischen Befunde lassen sich mit drei und sechs Cr-Atomen formulieren.

Das rhomboedrische Acetat $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ist mit drei Cr-Atomen formuliert:



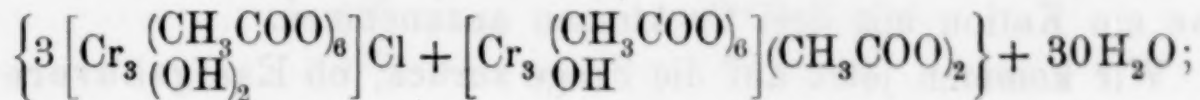
und entsprechend ist es bei den anderen Salzen:



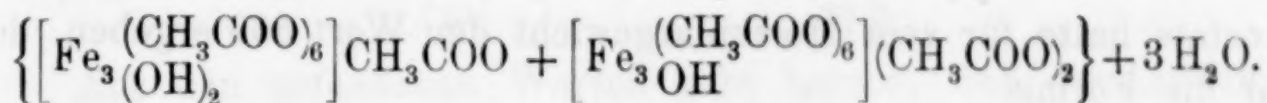
Das Bromid und das Sulfat sind dem letzteren Salze analog zusammengesetzt.

Derartige Doppelverbindungen, wie sie die zuletzt angeführten Salze vorstellen, sind bei diesen Chrom- und Eisen-Acetatokomplexen nicht selten. Es seien von ihnen folgende erwähnt:

1. Eine Verbindung von 3 Mol. des Chlorids der Hexaacetato-base mit 1 Mol. des Biacetats derselben:¹



2. eine Verbindung von je 1 Mol. Mono- und Biacetat der Tri-ferri-hexa-acetato-base:²



Wir haben zur Entscheidung der Frage nach der Zahl der Cr-Atome des Komplexes das Molekulargewicht des rhomboedrischen Acetats, nachdem es über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz entwässert war und noch 2 Mol. Wasser (für das Salz mit sechs Cr-Atomen) enthielt, auf kryoskopischem Wege in Wasser und in Acetophenon bestimmt. Wir erhielten in Wasser in einer etwa 0.5%igen Lösung den Wert 569; für $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hätte 1158 gefunden werden müssen. Wie man sieht, stimmt der gefundene Wert auf die Formel mit drei Cr-Atomen, $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 579$. Bei der doppelten müßte man annehmen, daß eine weitgehende Dissoziation stattgefunden hätte, was wegen der geringen Leitfähigkeit (siehe unten) ausgeschlossen ist. In Acetophenon fanden wir in etwa 0.5%iger Lösung den Wert 324, in etwa 1%iger Lösung 567 und in nicht ganz 1.5%iger den Wert 831. Diese Zahlen sind also sehr von der Konzentration abhängig, jedenfalls deuten sie aber nicht auf 1 Mol. mit sechs Cr-Atomen hin. Den niedrigen Wert von etwa 300 in den verdünnten Lösungen können wir nicht erklären. An eine Dissoziation in ein Kation einerseits und in CH_3COO -Ionen andererseits kann man in Acetophenon wohl kaum denken. Eher kommt vielleicht ein Austritt von Wasser aus dem Kation in Betracht.

Nach alledem sprechen die bei der Bestimmung des Molekulargewichtes gefundenen Werte weit mehr für das Kation mit drei Cr-

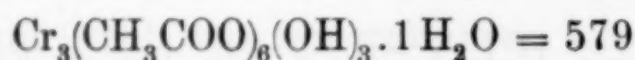
¹ WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3012.

² *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 250.

Atomen, als für dasjenige mit sechs. Für jenes kann ferner noch angeführt werden, daß die grüne Base, aus welcher die violette entsteht, auch drei Cr-Atome im Kation enthält, daß weiterhin die violette Propionatobase¹ gleichfalls aus drei Cr-Atomen aufgebaut ist, und daß bis jetzt bei diesen Reihen Kationen mit sechs Cr-Atomen nicht beobachtet worden sind. Es erscheint uns daher berechtigt, auch für die Salze dieser violetten Acetatochrombase ein Kation mit drei Cr-Atomen anzunehmen.

Wir kommen jetzt auf die Frage zurück, ob Essigsäurereste des rhomboedrischen Acetats zum Anion gehören und gegebenenfalls wie viele.

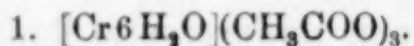
Die Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung dieses Acetats hatte für sein Molekulargewicht den Wert 569 ergeben, der für die Formel



paßt. Hieraus geht hervor, daß die Dissoziation eines ionogen gebundenen Essigsäurerestes nur sehr klein sein kann, anderenfalls hätte ein kleineres Molekulargewicht gefunden werden müssen. Daß die Verbindung sehr wenig dissoziiert ist, zeigen aber auch die für die elektrische Leitfähigkeit gefundenen Werte (in mol. n.-Lösung nach WERNER):

Temperatur 25°	
ν	μ
125 ²	3.07
250	4.82
1000	9.15

Diese Leitfähigkeit ist sehr klein. Zur Beurteilung von ihr haben wir die Leitfähigkeit von einigen anderen Chromiacetaten bestimmt, und zwar 1. von dem Triacetat der Hexaquo-chrombase,³ 2. dem Monoacetat der grünen Hexaacetato-trichrombase und 3. von dem Acetat, welches ein Doppelacetat der grünen und violetten Base darstellt (S. 314).



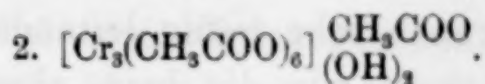
Temperatur 25°	
ν	μ
125 ⁴	82.65

¹ WEINLAND und HÖHN, *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

² 0.3108 g in 50 ccm.

³ Über dieses Acetat siehe unten S. 370.

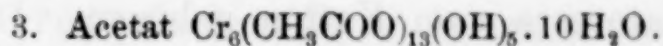
⁴ 0.1349 g in 50 ccm.



Eine Lösung dieses Acetats stellten wir aus dem Chlorid der grünen Base, welches leicht rein darstellbar ist, und der berechneten Menge Silberacetat dar. Die erhaltene Lösung war frei von Chlor- und Silberion.

Temperatur 25°

v	μ
125 ¹	49.5
250	54.0
500	55.6



Temperatur 25°

v	μ
125 ²	29.0

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß die Leitfähigkeiten der Acetate überhaupt klein sind. Nach den Untersuchungen von WERNER und MIOLATI³ zeigen Salze, die in vier Ionen dissoziieren können, für $v = 125$ und $t = 25^\circ$ Werte, die etwas über 300 liegen. Dagegen zeigt das vierionige Triacetat der Hexaquo-base nur 82.6. Die Leitfähigkeit der anderen Salze, die in zwei Ionen zerfallen können, ist auch klein, nämlich für $v = 125$ nur 50 und 29, während sonst ein in zwei Ionen zerfallendes Salz Werte von etwa 100 aufweist.

Sehr klein ist endlich die Leitfähigkeit der violetten rhomboedrischen Verbindung (für $v = 125$ rund 3). Wenn diese ein Acetat vorstellt, ist es nur sehr wenig dissoziiert. Aber auch die Acetate anderer Metalle zeigen geringe Leitfähigkeiten. Wir setzen die Äquivalent-Leitfähigkeiten einiger Acetate nach dem Handbuch von ABEGG hierher:

Temperatur 25°

	Calcium- acetat	Zink- acetat	Quecksilber- acetat ⁴	Blei- acetat	Aluminium- acetat ⁴
v	μ	μ	μ	μ	μ
100	71.9	—	—	—	—
128	—	76.5	13.2	57.4	30.3
200	75.0	—	—	—	—
256	—	—	—	68.2	—
512	—	86.1	—	79.1	41.6

¹ 0.2896 g $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und 0.0668 g Silberacetat in 50 ccm.

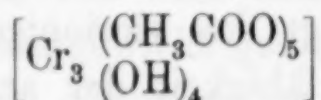
² 0.5380 g in 50 ccm.

³ *Ztschr. physik. Chem.* 12 (1893), 48; 21 (1896), 227.

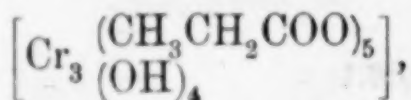
⁴ Molekulare Leitfähigkeit.

Es existieren hiernach sehr wenig leitende Acetate, und auch eine so kleine Leitfähigkeit, wie die beim rhomboedrischen Acetat beobachtete, ist daher für ein Acetat möglich. Sieht man andererseits die Verbindung nicht als ein Acetat an, so würde sie als eine Base anzusprechen sein. Diese müßte aber äußerst schwach sein. Es läßt sich aus der Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit entscheiden, welche von beiden Möglichkeiten zutrifft.

Für die Salze der violetten Trichromi-propionato-base hatten WEINLAND und HÖHN¹ früher nachgewiesen, daß nicht mehr als fünf Propionatoester zum Kation gehören. Da aber die Salze dieser Base auf dieselbe Art und Weise aus der grünen Hexapropionato-trichrombase entstehen und gleichfalls violett sind, ist wohl die Vermutung berechtigt, daß auch die Salze der violetten Acetatotrchrombase nicht mehr als fünf Essigsäurereste im Kation enthalten. Dazu kommen die oben S. 308 genannten Umstände. Wir möchten daher die Salze vorläufig einmal unter dieser Annahme formulieren. Es liegt ihnen dann die Base



zugrunde, wobei noch festzustellen ist, ob sämtliche 4 OH-Gruppen basisch fungieren oder teilweise Ol-Gruppen im Sinne WERNERS² vorstellen, die zur Salzbildung nicht fähig sind. Von den dargestellten Salzen enthält die Mehrzahl ein oder zwei Säurereste im Anion, ein Acetat dagegen drei und ein weiteres vier Essigsäurereste. Die Zusammensetzung dieses letzteren Acetats würde dafür sprechen, daß keine Hydroxylgruppe als Ol-Gruppe fungiert. Da aber saure Acetate einwertiger Basen existieren, wie Kalium-di- und Triacetat $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ und $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, könnte das Tetraacetat der Pentaacetatobase ein derartiges saures Salz sein und ebenso das Triacetat. In diesem Falle wären zwei Hydroxylgruppen als Ol-Gruppen anzusehen, da von den anderen Salzen keines mehr als zwei Säurereste im Anion enthält. Die Pentaacetatobase ist hiernach zweisäurig. Auch von der oben angeführten Pentapropionato-trichromi-base,



sind Salze mit mehr als zwei Säureresten im Anion nicht beobachtet worden.

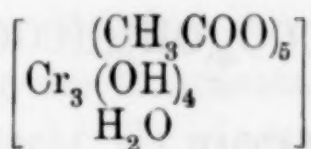
¹ *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2113.

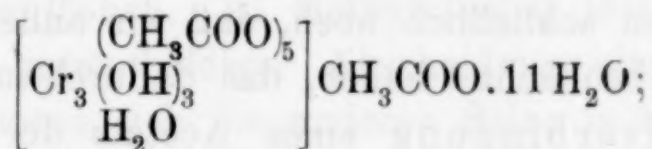
Was die Zahl der zum Kation gehörenden Wassermoleküle betrifft, so möchten wir eines dazu rechnen, denn wir fanden, daß sowohl beim rhomboedrischen, als auch beim nadelförmigen Acetat über Schwefelsäure im Vakuum je 1 Mol. Wasser auf das Kation $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5$ zurückbleibt. Ferner beobachteten wir, daß das rhomboedrische Acetat innerhalb 5 Stunden bei einer Temperatur von 60° von 12 Mol. H_2O elf verlor, so daß wiederum eines beim Komplex zurückblieb. Dieses haben wir bei den folgenden Formeln dem Kation zugeteilt.

Was die Ol-Gruppen betrifft, so haben wir sie in das Kation der Formeln geschrieben, wie es bisher bei diesen komplexen Acetaten geschah.

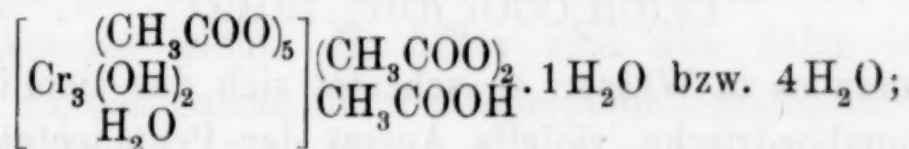
Nach alledem sind im folgenden die obigen Salze unter Zugrundelegung der Base



formuliert. Hiernach ist das rhomboedrische Acetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ das Monoacetat jener Base:

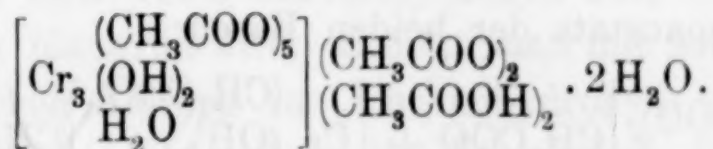


dem sauren Acetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH}) \cdot 3$ bzw. $6\text{H}_2\text{O}$ kommt entsprechend folgende Formel zu:

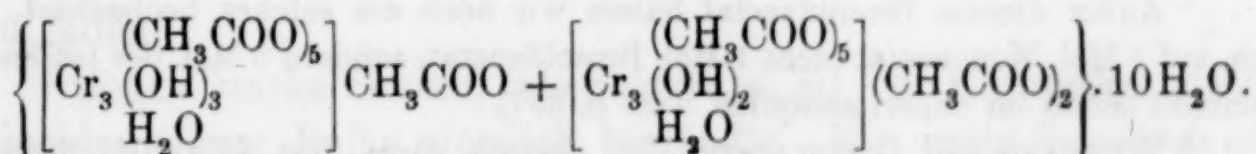


es ist das Triacetat der Base.

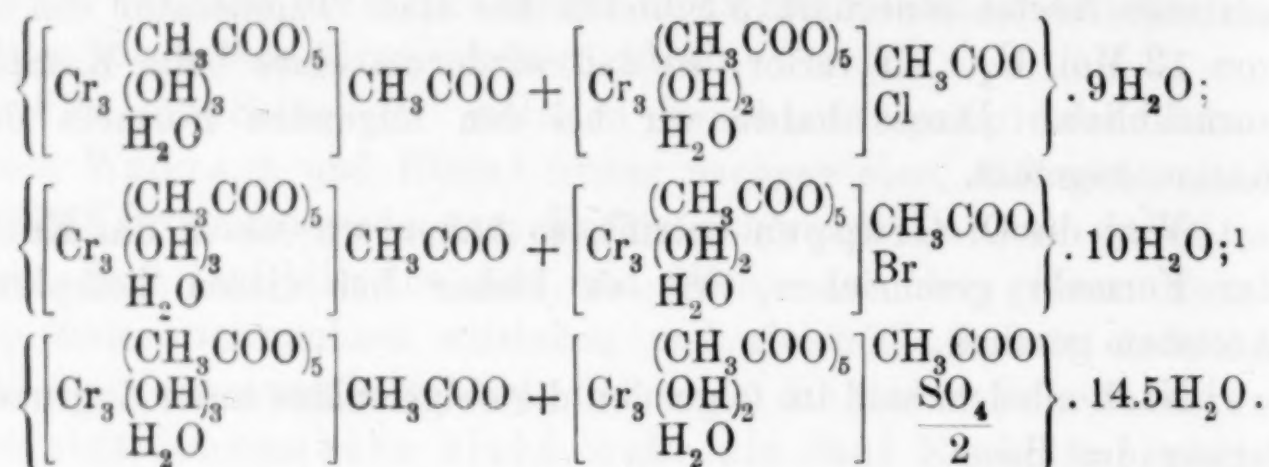
Das saure Acetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist das Tetraacetat der Base:



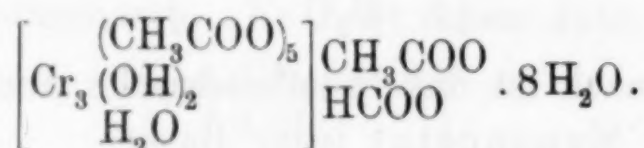
Das nadelförmige Acetat $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{13}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ muß als Doppelverbindung je eines Moleküls Mono- und Biacetat der Base aufgefaßt werden, es ist ein Sesquiacetat:



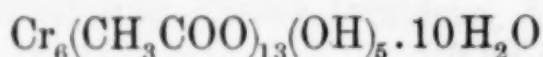
Das Chlorid $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, das Bromid $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5\text{Br} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und das Sulfat $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5\frac{\text{SO}_4}{2} \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ müssen ebenfalls als Doppelverbindungen von je 1 Mol. Monoacetat mit je 1 Mol. Chloridacetat usw. geschrieben werden:



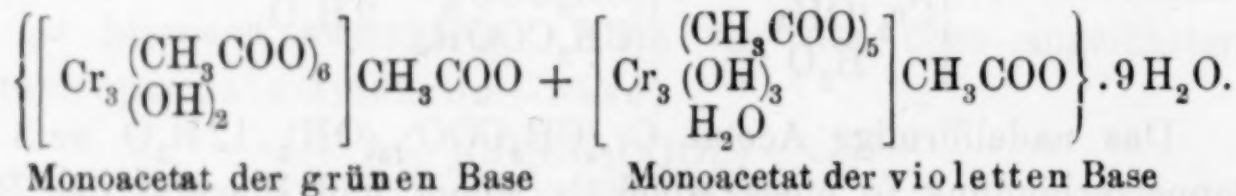
Das Formiat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2(\text{HCOO}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ist das Formiatacetat der Base:



Wir erwähnen schließlich noch, daß wir außer den obigen Acetaten ein solches beobachtet haben, das dadurch interessant ist, daß es eine Doppelverbindung eines Acetats der grünen Hexaacetatobase mit einem Acetat der violetten Pentaacetatobase vorstellt. Es kommt ihm die Formel



zu. Löst man es in Wasser, so scheidet sich das ziemlich schwerlösliche, rhomboedrische, violette Acetat der Pentaacetatobase aus, während die Mutterlauge grün wird. Diese gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische Chloroplatinat² der Hexaacetatobase. Das Salz ist hiernach eine Doppelverbindung von je 1 Mol. des Monoacetats der beiden Basen:



¹ Außer diesem Bromidacetat haben wir noch ein solches beobachtet, in dem auf 1 Mol. Monoacetat nicht 1 Mol. Bromidacetat, sondern 3 Mol. des letzteren kommen (siehe im experimentellen Teil S. 357).

² WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3009.

Dieses Salz schied sich als schwerlöslicher Körper beim Behandeln des Rückstandes, der beim zweimaligen Eindampfen einer wässerigen Lösung des grünen Biacetats der Hexaacetatobase (siehe S. 304) zurückbleibt, mit kaltem Alkohol ab. Es bildet sehr feine, schmutzig hellviolette Nadelchen, die sich ziemlich reichlich in Methylalkohol, besser in einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol lösen. In Chloroform allein ist die Verbindung wenig löslich, gar nicht in Aceton, Ather, Essigäther und Benzol.

Im folgenden sind die Eigenschaften der Salze der violetten Pentaacetatobase zusammengestellt. Sämtliche Salze mit farblosen Säuren sind rein violett. Sind die Kristalle stärker ausgebildet, so sind sie von tief dunkelvioletter Farbe. Von Wasser werden die Salze schwer benetzt, die Lösung geht langsam vor sich. Am schwersten löslich ist das rhomboedrische Acetat (1:21.5), die anderen Salze sind leichter löslich.

Die wässerige Lösung des Monoacetats reagiert anfangs neutral, diejenige der Salze mit mehr als einem Säurerest im Anion, wie die des Sesquiacetats und des Bromid- und Chloridacetats, sauer.

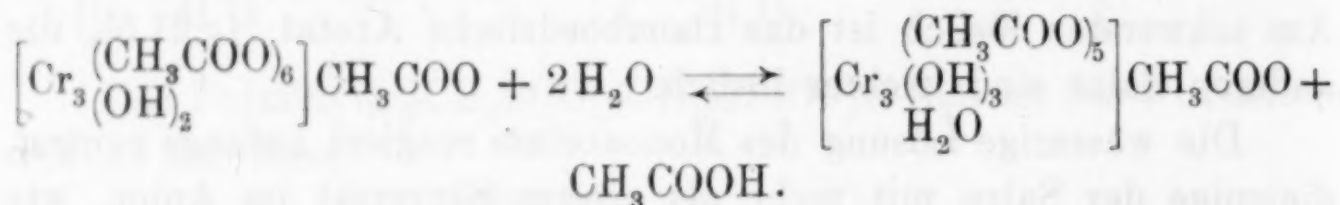
In Aceton ist das Monoacetat wenig löslich, alle anderen Salze sind darin schwer löslich. In Methylalkohol löst es sich vorübergehend reichlich unter baldiger Abscheidung eines wasserärmeren Salzes; dagegen lösen sich die anderen Salze in Methyl- und Äthylalkohol weniger als jenes oder kaum. Während in Pyridin nur das Monoacetat löslich ist, lösen sich die Acetate in Phenol sämtlich, weniger gut aber das Chlorid- und Bromidacetat; Acetophenon löst die Acetate leicht. In Äther sind alle Salze unlöslich im Gegensatz zu den Salzen der Pentapropionato-trichromi-base, die in Äther leicht löslich sind.

Die wässerige Lösung der Salze der Pentaacetatobase wird durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, erst bei längerem Stehen scheidet sich wenig Chromhydroxyd aus, wobei die anfangs violette Lösung blaugrün wird. Erhitzt man mit Ammoniak, so tritt erst beim Kochen Fällung von Chromhydroxyd ein. Natronlauge fällt in der Kälte nicht, aber die Flüssigkeit färbt sich zuerst bräunlich und schließlich grün. Erhitzt man mit Natronlauge zum Sieden, so entsteht eine Fällung von Chromhydroxyd. Kalte Soda-lösung färbt Lösungen der Salze rotviolett, ohne Chromhydroxyd zu fällen.

Gegen starke Säuren, wie Salzsäure, ist der Chrom-Essigsäurekomplex dieser Reihe ziemlich beständig. Mit wenig Salzsäure oder

Bromwasserstoffsäure lassen sich die Acetate sogar einige Zeit erwärmen, ohne daß der Komplex eine Zersetzung erleidet. Eine größere Menge dieser Säuren ertragen die Salze bei gewöhnlicher Temperatur auch noch ziemlich lange. Beim Erhitzen tritt aber bald Verwandlung in Chromichlorid bzw. -bromid ein (vgl. hierzu die Darstellung der Salze der Base S. 307 und 355).

Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade werden die Salze der violetten Pentaacetatobase in die grünen der Hexaacetatobase verwandelt,¹ welche letztere leicht durch das charakteristische Chloroplatinat identifiziert werden können. Andererseits bildet sich die violette Base beim Erhitzen der Acetate der grünen Hexaacetatobase mit Wasser. Die Bildung beider Basen ist daher eine umkehrbare Reaktion:



Verdampft man die Lösung der Acetate der violetten Reihe zur Trockne und wiederholt dieses oftmals, so tritt abermals Essigsäure aus dem Kation aus, und man erhält Acetate einer essigsäureärmeren, gleichfalls violetten Base, von der im Abschnitt V (S. 316) die Rede sein wird.

Die Acetate der violetten Pentaacetatoreihe sind z. T. isomer mit denen der grünen Reihe; da sie aber außerdem mit einigen Acetaten der im folgenden Abschnitt zu behandelnden Reihe isomer sind, werden wir diese Isomeriefälle im Abschnitt VI im Zusammenhang darstellen (S. 325).

V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base.

Wie oben S. 304 erwähnt, bilden sich beim zwei- bis dreimaligen Eindampfen der wässrigen Lösung eines Acetats der grünen Hexaacetatobase Acetate einer violetten Pentaacetatobase (Abschnitt IV); setzt man das Eindampfen dieser Lösung fort, so bleibt sie zunächst zwar violett, aber es tritt doch Verlust an Essigsäure ein, und es entstehen essigsäureärmere Komplexe.

¹ Bemerkenswert ist, daß die Salze der Pentaacetatobase beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure im Reagenzglas nicht in diejenigen der grünen Hexaacetatobase übergehen.

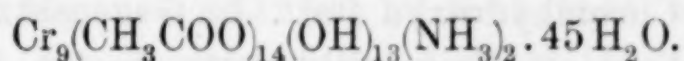
Im folgenden werden wir Salze eines auf diese Weise entstehenden rotvioletten Komplexes beschreiben, der höchstwahrscheinlich aus drei Cr-Atomen und drei Essigsäureresten besteht.

Das leitende Salz dieser Reihe hatte schon GUSSMANN¹ isoliert, es ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und durch seine Kristallform ausgezeichnet. Es bildet tetragonale Bi-Pyramiden, die der oktaedrischen Form sehr angenähert sind.² Seine Farbe ist von der des Monoacetats der Pentaacetato-trichromibase etwas verschieden, es ist deutlich rotviolett. GUSSMANN erteilte diesem Acetat nach der Analyse die Formel $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Er gewann es 1. aus den, wie oben angegeben, zu erhaltenden Lösungen, 2. aus den beim Erhitzen von Acetaten der grünen Hexaacetatobase mit wässrigem Pyridin entstehenden violetten Lösungen,³ 3. aus einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung von 1 Mol. Chromihydroxyd in 2 Mol. Essigsäure; diese lieferte nach monatelangem Stehen das Acetat.

Wir fanden, daß man dieses Acetat auf folgenden Wegen in besserer Ausbeute darstellen kann.

1. Nach einer Modifikation des ersten, von GUSSMANN angegebenen Verfahrens aus den violetten, durch wiederholtes Abdampfen des grünen Hexaacetatobiacetats mit Wasser entstehenden Lösungen, siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teil S. 360.

2. Man verdünnt die bei der Darstellung des Sesquiacetats der Pentaacetatobase (S. 304) zurückbleibenden grünen⁴ Mutterlaugen, welche reich an Ammoniumacetat sind, mit viel Wasser und verdampft unter Ersatz des Wassers diese Lösung mehrmals auf dem Wasserbade, wobei sie schnell violett wird; sie liefert schließlich in guter Ausbeute ein in langen spitzen Bi-Pyramiden kristallisierendes, ammoniakhaltiges Acetat der Formel:



Dieses Acetat verliert beim Kochen seiner wässerigen, mit wenig verdünnter Essigsäure versetzten Lösung Ammoniak. Aus der er-

¹ *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 217; siehe oben S. 304.

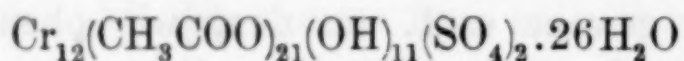
² Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. RICH. LANG, Assistenten am Geolog.-mineralogischen Institut zu Tübingen.

³ Wobei sich Acetate der Tripyridin-hexaacetato-base ausscheiden. *Z. anorg. Chem.* **67** (1910); 167.

⁴ Durch das Ammoniumacetat ist die Pentaacetatobase als Sesquiacetat abgeschieden worden, und die Mutterlauge enthält jetzt nur noch Acetate der grünen Hexaacetatobase.

kalteten Lösung scheidet sich im Laufe einiger Zeit das rotviolette Acetat in tetragonalen Bi-Pyramiden ab.

3. Man stellt das Hexaacetatobiacetat wie im Experimentellen Teil S. 329 beschrieben ist, dar, verwendet aber die nicht ganz reine, schwefelsäurehaltige, käufliche Chromsäure. Dieses Biacetat wird vier- bis sechsmal mit Wasser abgedampft. Aus der schließlich erhaltenen, ziemlich konzentrierten Lösung scheidet sich in reichlicher Menge ein schmutziggrüner, in langen flachen Prismen kristallisierender, schwefelsäurehaltiger Körper der Zusammensetzung



aus. Die Lösung dieses Körpers in Wasser liefert nun das rotviolette, in Bipyramiden kristallisierende Acetat; die Mutterlauge ist grün, sie enthält ein Sulfat der Hexaacetatobase.

Als Bildungsweise des bipyramidalen Acetats erwähnen wir noch, daß es aus den Acetaten der violetten Pentaacetatobase durch Eindampfen mit Wasser entsteht.

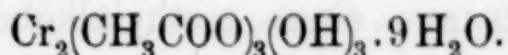
Außer der charakteristischen Kristallform und Farbe zeigt dieser Körper bemerkenswerte Löslichkeitsverhältnisse. Daß er in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, wurde schon oben angegeben, 1 Teil löst sich bei Zimmertemperatur in 1016 Teilen Wasser zu einer nur schwach rotviolett gefärbten Flüssigkeit. In heißem Wasser ist er aber entgegen der Angabe GUSSMANNs viel leichter löslich; die heißen Lösungen zeigen eine grünlich-violette Farbe. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des gelösten Acetats wieder aus, wobei die Flüssigkeit rotviolett wird, wie die in der Kälte bereitete Lösung. Obgleich das Salz sehr essigsäurearm ist, findet doch auch bei längerem Kochen seiner wässerigen Lösung keine Abscheidung von Chromhydroxyd statt. Im Gegensatz zu den Acetaten der Pentaacetatobase ist dieses rotviolette Acetat in Methylalkohol sehr leicht löslich, weniger in Äthylalkohol. Die konzentrierte, methylalkoholische Lösung weist dieselbe Farbe auf, wie die heiße wässerige Lösung. Aus ihr wird auf Zusatz von Wasser das Acetat nicht sofort wieder ausgeschieden, wohl aber nach einiger Zeit.

Die mit Methylalkohol hergestellte und mit Wasser verdünnte Lösung reagiert zuerst neutral, nach einigen Tagen jedoch schwach sauer. Wesentlich leichter löslich, als in kaltem Wasser ist das Salz in verdünnter Essigsäure und überhaupt in verdünnten Säuren. In Eisessig löst es sich sehr reichlich, aber aus dieser Lösung

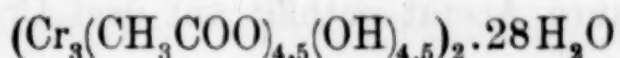
kristallisiert alsbald ein saures Acetat aus (siehe S. 320). Ferner ist es löslich in Phenol, Acetophenon und in Pyridin. Unlöslich ist es in Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und etwas in Aceton.

Auch dieses Acetat muß einen Chrom-Essigsäurekomplex enthalten, da es in methylalkoholischer, mit Wasser versetzter Lösung durch Ammoniak nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim Kochen zersetzt wird.

Die aus der Analyse sich ergebende einfachste Formel des Acetats ist die oben angeführte:



Es ist aber ebenso gut möglich, daß der Komplex drei Cr-Atome enthält und daß die Formel des Körpers



ist. Die hierfür sprechenden Gründe werden wir weiter unten erörtern, nachdem wir die Zusammensetzung und die Eigenschaften der übrigen Verbindungen besprochen haben werden, die sich von diesem Komplex darstellen ließen. Sie sind unter Zugrundelegung eines Komplexes von drei Cr-Atomen formuliert.

Fürs erste sei angeführt, daß das obige Acetat außer in der bipyramidalen Form auch noch in schönen quadratförmigen Blättchen existiert. In diese Form geht das bipyrimidale Acetat unter einer Lösung von Ammoniumacetat über.

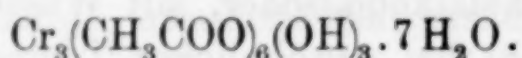
Sodann haben wir außer dem Hydrat mit $28\text{H}_2\text{O}$ (dem bipyramidalen Acetat), noch zwei andere Hydrate beobachtet; das erste mit 18 Mol. H_2O kristallisiert aus einer Lösung des pyramidalen Acetats in Methylalkohol; es bildet dunkelviolette, an den Enden abgeschrägte, flache Prismen.

Das zweite Hydrat enthält 12 Mol. H_2O und scheidet sich aus der Lösung des bipyramidalen Acetats in Methylalkohol auf Zusatz von absolutem Äther als graugrünlich-violettes Pulver in mikrokristallinischer Form ab. Diese beiden Hydrate gehen bei der Behandlung mit heißem Wasser wieder in das Hydrat mit $28\text{H}_2\text{O}$ über.

Daß das letztere im Vakuum über Schwefelsäure ziemlich schnell sein gesamtes Wasser abgibt, hatte schon GUSSMANN beobachtet; es nimmt hierbei eine blaugrünliche Färbung an, welche derjenigen der heißen wässerigen oder der konzentrierten methylalkoholischen Lösung ähnlich ist.

Wie die violette Pentaacetatobase, so ist auch die dieser Reihe zugrunde liegende Base befähigt, mehrere saure Acetate (3) zu bilden.

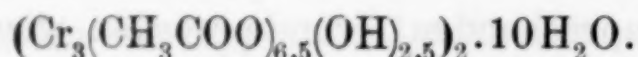
Das erste enthält auf drei Cr-Atome sechs Essigsäurereste:



Es ist bis auf den Wassergehalt isomer mit dem leitenden Salz der violetten Pentaacetatoreihe, dem rhomboedrischen Acetat, $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (S. 313).

Es scheidet sich aus einer methylalkoholischen Lösung des bipyramidalen Acetats, der eine bestimmte Menge Eisessig zugesetzt wurde, beim Verdunsten in Form von glänzenden, sechsseitigen, violetten Tafeln aus.

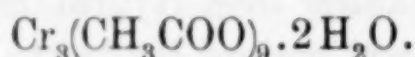
Das zweite saure Acetat enthält auf drei Cr-Atome 6.5 Essigsäurereste:



Es ist abgesehen vom Wassergehalt isomer mit dem nadelförmigen Acetat der Pentaacetatoreihe, $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{13}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (S. 313).

Man erhält es durch Zusatz von absolutem Äther zu einer mit Eisessig versetzten methylalkoholischen Lösung des entwässerten bipyramidalen Acetats. Es bildet olivgrüne Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen.

Das dritte saure Acetat enthält auf drei Cr-Atome neun Essigsäurereste:



Es scheidet sich aus einer in der Kälte bereiteten Lösung des bipyramidalen Acetats in wasserfreiem Eisessig allmählich aus. Das Salz bildet kleine olivgrüne Oktaeder.

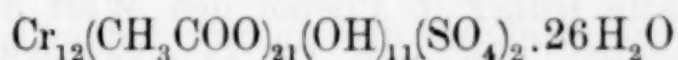
Über seine Isomerie mit drei anderen Acetaten siehe unten S. 325.

Alle diese sauren Acetate gehen durch Behandlung mit heißem Wasser infolge von hydrolytischer Abspaltung von Essigsäure wieder in das pyramidenförmige über.

Wir haben sodann versucht, Salze der dieser Reihe zugrunde liegenden Base mit Mineralsäuren darzustellen. Dies ist aber nicht gelungen. Zwar löst sich das bipyramidale Acetat leichter in verdünnten Mineralsäuren, als in Wasser und zwar mit violetter Farbe, aber der Komplex ist nicht so fest, daß er der längeren Einwirkung der Säure (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure), welche bei

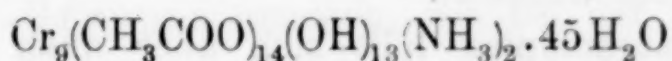
der Verdunstung der Lösung bei Zimmertemperatur stattfindet, widerstehen kann; die Lösungen werden bald grün infolge der Bildung des Chromisalzes der betreffenden Säure. Auch war kein derartiges Salz so schwerlöslich, daß es sich vor der Zersetzung der Base abschied. Auch ein Chloroplatinat oder Chromat der Base konnten wir nicht darstellen, weder mit den freien Säuren, noch mit Natriumchloroplatinat bzw. -chromat. Die beiden Säuren hatten auch mit der Pentaacetatobase kein Salz geliefert (S. 308).

Das oben bei einer der Darstellungsmethoden (S. 318) des bipyramidalen Salzes als Zwischenprodukt erwähnte schmutzig-grünviolette Sulfat der Formel



zerfällt, wie dort angegeben, bei der Behandlung mit kaltem Wasser einerseits in das pyramidenförmige Acetat, andererseits in das Sulfat der grünen Hexaacetatobase, welche letztere durch die Darstellung des Chloroplatinats identifiziert wurde. Die Verbindung ist ein Sulfat-acetat gleichzeitig der grünen Hexaacetatobase und der violetten Base dieser Reihe, und man kann in ihr ein Sulfat der letzteren Base annehmen. Dieses wäre dann bis jetzt das erste Salz dieser rotvioletten Base mit einer anorganischen Säure.

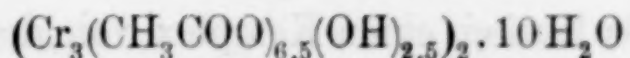
Endlich ist noch als eine Verbindung, der die Base dieser Reihe zugrunde liegt, das gleichfalls oben S. 317 unter den Darstellungsverfahren erwähnte ammoniakhaltige Salz der Formel



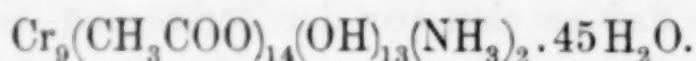
zu erwähnen. Es bildet sich aus dem grünen Hexaacetatobiacetat in sehr verdünnter Lösung bei Anwesenheit von Ammoniumacetat durch wiederholtes Eindampfen, indem einerseits Essigsäurereste aus dem Komplex der Hexaacetatobase austreten und andererseits Ammoniakmoleküle einwandern. Dieses Salz hat einen nur wenig höheren Essigsäuregehalt, als das bipyramidale, insofern auf drei Cr-Atome in ihm 4.67 Essigsäurereste kommen, während beim bipyramidalen das Verhältnis von Chrom zu Essigsäure 3:4.5 ist.

Wir kommen nun auf die Frage, ob die Base zwei oder drei Cr-Atome im Komplex enthält, zurück (siehe oben S. 319). Folgende Tatsachen sprechen dafür, daß es drei sind:

1. Das oben S. 320 beschriebene saure Acetat



läßt sich in einfacher Weise nur mit drei Cr-Atomen formulieren und nicht mit zwei. Dasselbe gilt für das oben angeführte ammoniakhaltige Salz



2. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Acetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege ergab als Mittel von drei Bestimmungen (518, 569, 483) den Wert 514. Für $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OH})_3$ ist berechnet 332, für $\frac{1}{2}(\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})_9)$ 498. Der gefundene Wert deutet demnach auf ein Molekül mit drei Cr-Atomen hin.

GUSSMANN hatte früher in Phenol den Wert 363 erhalten, der eher auf ein Molekül mit zwei Cr-Atomen paßt. Indessen ist Phenol in diesem Falle kein geeignetes Lösungsmittel, da zur Lösung auf etwa 60° erwärmt werden muß und da das Phenol hygroskopisch ist.

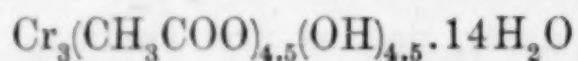
3. Es läßt sich einerseits der Pentaacetatokomplex in denjenigen des bipyramidalen Acetats leicht verwandeln, nämlich durch mehrfaches Eindampfen eines Acetats jener Base mit Wasser. Andererseits aber geht das pyramidenförmige Acetat durch Einwirkung von Essigsäure unter bestimmten Umständen wieder glatt in das Monoacetat der Pentaacetatobase über. Da aber die letztere Base zweifellos drei Cr-Atome oder ein Multiplum hiervon enthält, so ist es wahrscheinlich, daß der Komplex des bipyramidalen Acetats auch drei Cr-Atome aufweist.

Der Triacetatokomplex läßt sich aber auch in den grünen, ebenfalls drei Cr-Atome enthaltenden Hexaacetatokomplex durch längeres Kochen eines der Acetate mit Eisessig überführen.

4. Alle bis jetzt beobachteten Chrom-Essigsäurekomplexe bauen sich aus drei Cr-Atomen auf. Dies gilt auch von denjenigen mit Ammoniak und Pyridin (siehe oben S. 294 u. 296).

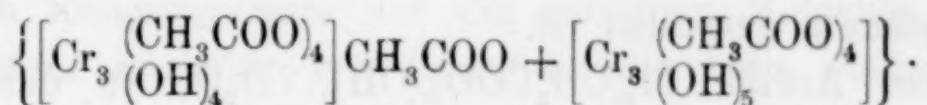
Hiernach kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß auch die Base der rotvioletten Reihe drei Cr-Atome im Komplex enthält.

Was sodann die Zahl der zum Komplex gehörenden Essigsäurereste betrifft, so geht fürs erste aus der Zusammensetzung des pyramidenförmigen Acetats

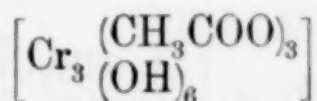


hervor, daß nicht mehr als vier Essigsäurereste dazu gehören können. Nimmt man nun als Kation einen Komplex von drei Cr-Atomen mit

vier Essigsäureresten an, so erscheint das bipyramidale Salz als ein anomales dieses Kations:



Dies hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da bis jetzt derartige Salze bei diesen Basen nicht beobachtet worden sind. Es ist daher die Annahme, daß der fragliche Komplex nur drei Essigsäurereste auf drei Cr-Atome enthält, wohl richtiger. Den Salzen liegt dann die Base



zugrunde. Im folgenden werden wir die Salze vorläufig mit diesem Komplex formulieren.

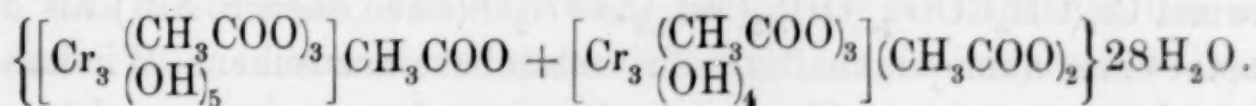
Die molekulare Leitfähigkeit des bipyramidalen Acetats ist, wie diejenige des Monoacetats der Pentareihe (S. 310) klein, sie beträgt für $v = 1000^1$ und $t = 25^\circ$ 10.7, nach mehreren Stunden 13.8. Diese Acetate sind sehr wenig dissoziiert.

Wie viele von den Hydroxylgruppen den Charakter von Ol-Gruppen besitzen, läßt sich nicht mit Sicherheit aus den bisherigen Beobachtungen entscheiden, da die essigsäurereichen Acetate saure Salze vorstellen können (vgl. S. 312). Da aber das sauerste Salz der Reihe, nämlich $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nur zwei Mol. Wasser enthält, können nicht mehr als zwei OH-Gruppen als Ol-Gruppen fungieren. Wir möchten daher bei dieser Triacetatobase zwei Hydroxylgruppen als Ol-Gruppen ansehen, wie bei der Pentaacetatobase, die Base ist dann viersäurig.

Was die Frage betrifft, ob der Komplex Wassermoleküle enthält, so ist auf Grund der von GUSSMANN konstatierten Tatsache, daß das bipyramidale Acetat im Vakuum über Schwefelsäure sämtliches Wasser verliert, zu schließen, daß dem Komplex kein Wasser angehört.

Im folgenden sind die Salze dieser Reihe entsprechend den entwickelten Annahmen als Trichromi-triacetato-Salze formuliert:

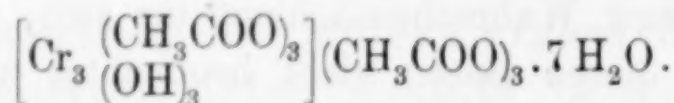
1. Das in quadratischen Bi-Pyramiden kristallisierende Acetat $(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{4.5}(\text{OH})_{4.5})_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ist als eine Doppelverbindung von je einem Molekül Mono- und Biacetat jener Base anzusehen:



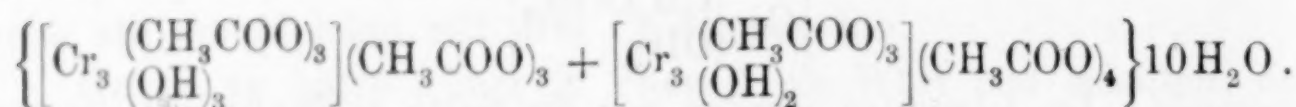
¹ $1/2(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})_9 \cdot 28\text{H}_2\text{O})$ zu 1000 l gelöst.

Aus dem in Acetophenon gefundenen Molekulargewicht (S. 322) würde dann hervorgehen, daß in dieser Lösung die Doppelverbindung vollständig gespalten ist.

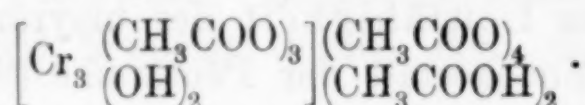
2. Das Acetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist das Triacetat der Base:



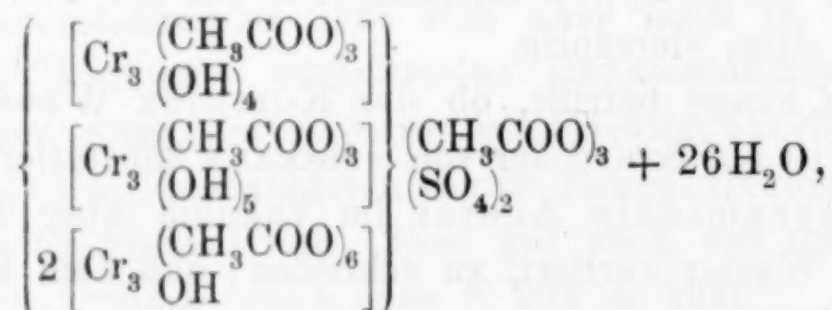
3. Entsprechend ist das Acetat $(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{6.5}(\text{OH})_{2.5})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eine Doppelverbindung eines Triacetats mit einem Tetraacetat der Base:



4. Das Acetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist das Hexaacetat der Base:



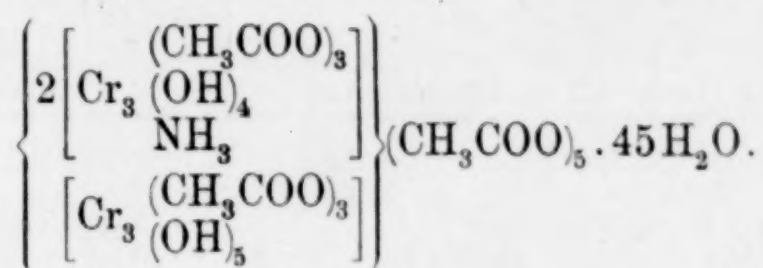
5. Das S. 321 erwähnte, kompliziert zusammengesetzte Sulfat, welches gleichzeitig grüne Hexaacetatobase und violette Triacetatobase enthält, liefert bei der Behandlung mit Wasser etwa so viel des schwerlöslichen pyramidalen Acetats, als der Hälfte von den vorhandenen Cr-Atomen entspricht. Hiernach sind in dem Salze je 2 Mol. der beiden Basen vorhanden. Über die Verteilung der im Anion befindlichen Säurereste auf die einzelnen Moleküle der beiden Basen läßt sich aber nichts aussagen. Die Formel des Körpers kann folgendermaßen geschrieben werden:



wobei die Annahme, daß die Hexaacetatobase zweibasisch, ein Molekül der Triacetatobase zweibasisch, das andere einbasisch fungiert, willkürlich ist, da die Basizität der einzelnen Basen in der Verbindung unbekannt ist.

6. Endlich ist das violette, ammoniakhaltige Salz der Formel $\text{Cr}_9(\text{CH}_3\text{COO})_{14}(\text{OH})_{13}(\text{NH}_3)_2 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (siehe oben S. 321) als das Acetat einer ammoniakhaltigen Triacetatobase anzusehen. Wir haben darin keinen anderen Chromessigsäurekomplex nachweisen können. Dafür spricht auch der niedrige Essigsäuregehalt des Salzes. Da

dieses Acetat neun Cr-Atome enthält, liegen ihm drei Moleküle der Trichrom-triacetato-base zugrunde. Von der Verteilung der im Anion befindlichen Essigsäurereste auf die einzelnen Moleküle der Base und von ihrer Basizität gilt dasselbe, wie beim vorhergehenden Salze. Auch über die Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die Kationen läßt sich nichts aussagen. In der folgenden Formel sind die beiden Ammoniakmoleküle zwei Kationen zuerteilt:



Zusammenstellung der bis jetzt nachgewiesenen Chromessigsäurekomplexe.

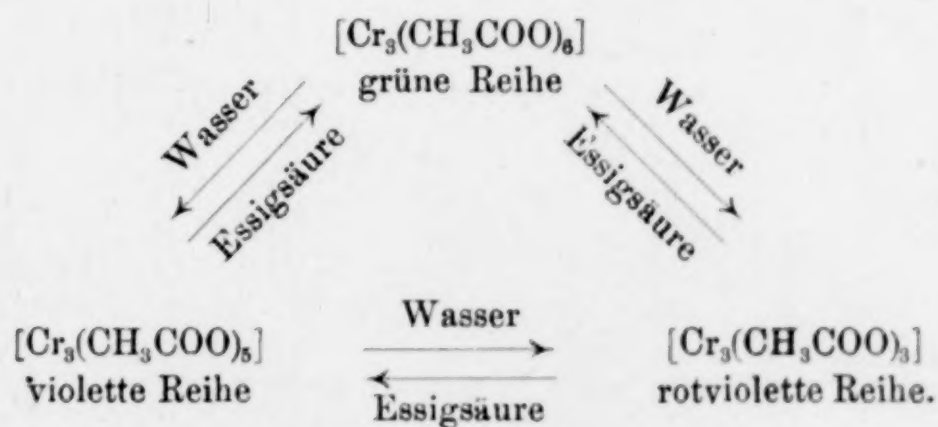
Den bis jetzt dargestellten komplexen Chromiacetaten liegen die folgenden Kationen zugrunde:

$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ grüne Trichrom-hexaacetato-Reihe

$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5]$ violette Trichrom-pentaacetato-Reihe

$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ rotviolette Trichrom-triacetato-Reihe.

Wie im vorstehenden ausgeführt wurde, lassen diese sich sämtlich ineinander überführen. Das folgende Schema soll dies veranschaulichen:



VI. Über das Auftreten von Isomeren bei den Chromiacetaten.

Die zahlreichen, von uns in dieser Arbeit beschriebenen Chromiacetate sind teils untereinander isomer (abgesehen vom Wasser-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3010.

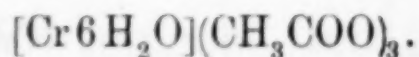
Übersicht über die bis jetzt

Verhältnis von Cr: CH ₃ COO		Acetate der grünen Hexaacetatobase	Acetate der violetten Pentaacetatobase
3 : 9 (1 : 3)	Empir. Formel	Cr ₃ (CH ₃ COO) ₉ · 3 H ₂ O	Cr ₃ (CH ₃ COO) ₉ · 5 H ₂ O
	Kon- stitutions- formel	$\left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ Triacetat	$\left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \\ (\text{CH}_3\text{COOH})_2 \end{smallmatrix} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Tetraacetat
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	Weinland und Büttner
3 : 8	Empir. Formel	Cr ₃ (CH ₃ COO) ₈ (OH) · 4 H ₂ O	Cr ₃ (CH ₃ COO) ₈ (OH) · 3 bzw. 6 H ₂ O
	Kon- stitutions- formel	$\left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ \text{OH} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Biacetat	$\left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{smallmatrix} \cdot 1 \text{ bzw. } 4 \text{H}_2\text{O}$ Triacetat
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	Büttner
3 : 7	Empir. Formel	Cr ₃ (CH ₃ COO) ₇ (OH) ₂ · 6 H ₂ O	
	Kon- stitutions- formel	$\left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Monoacetat	
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	
3 : 6.5	Empir. Formel	(Cr ₃ (CH ₃ COO) _{6.5} (OH) _{2.5}) ₂ · 10 H ₂ O	
	Kon- stitutions- formel	$\left\{ \left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO} + \left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO} \right\} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ Hexaacetato-monoacetat + Pentaacetato-monoacetat	
	Autor	Weinland und Büttner	
	Empir. Formel		(Cr ₃ (CH ₃ COO) _{6.5} (OH) _{2.5}) ₂ · 12 H ₂ O
	Kon- stitutions- formel		$\left\{ \left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO} + \left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \right\} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ Sesquiacetat
3 : 6	Autor		Weinland und Büttner
	Empir. Formel		Cr ₃ (CH ₃ COO) ₆ (OH) ₃ · 12 H ₂ O bzw. 6 H ₂ O
	Kon- stitutions- formel		$\left[\text{Cr}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ bzw. 5 H ₂ O
3 : 4.5	Autor		Büttner
	Empir. Formel		
	Kon- stitutions- formel		
3 : 4.5	Autor		

dargestellten Chromiacetate.

[illegible]

gehalt), teils sind sie es mit den von dem Einen von uns im Verein mit P. DINKELACKER¹ dargestellten Acetaten der grünen Hexa-acetatobase. Außerdem enthalten einige von ihnen Chrom und Essigsäure in demselben Verhältnis, wie das von RECOURA¹ aufgefunden und von WERNER² in seiner Konstitution geklärte Hexaquo-chromi-acetat



Die zahlreichen Isomeriefälle kommen so zustande, daß den einzelnen Acetaten verschiedene Komplexe zugrunde liegen.

Die auf den vorstehenden Seiten befindliche Tabelle enthält sämtliche bis jetzt in kristallisiertem Zustande erhaltenen Chromi-acetate.³ Es sind im ganzen mit den verschiedenen Hydraten ein und desselben Acetats 17. Von diesen sind in dieser Arbeit zwölf neu aufgefunden und beschrieben.

Es existieren aber noch andere Chromiacetate, z. B. scheidet sich ein violettes, pulverförmiges Acetat aus einer Lösung von ein Mol. grünem Chromchloridhydrat und drei Mol. Natriumacetat in reichlicher Menge aus; wir haben es noch nicht untersucht. Auch das grüne, sehr schwerlösliche Acetat der annähernden Zusammensetzung $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$ (S. 303) haben wir nicht in der Tabelle aufgeführt.

Die Anlage der Tabelle ist ohne weiteres verständlich. Aus ihr geht z. B. hervor, daß allein vom Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO} = 3:9$ vier Isomere existieren, vom Verhältnis $3\text{Cr}:8\text{CH}_3\text{COO}$ zwei Isomere, vom Verhältnis $3\text{Cr}:6.5\text{CH}_3\text{COO}$ drei Isomere und vom Verhältnis $3\text{Cr}:6\text{CH}_3\text{COO}$ drei Isomere.

Es ist bemerkenswert, daß das essigsäurearme Kation der Tri-acetatereihe Acetate bildet, welche den Essigsäuregehalt der Acetate der essigsäurereicheren Kationen der anderen Reihen erreichen.

Von keinem anderen Metall ist eine solche Anzahl von Acetaten bekannt, wie vom Chrom, und nur bei diesem sind isomere Acetate bisher beobachtet worden.

¹ *Compt. rend.* 129 (1899), 159.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3448.

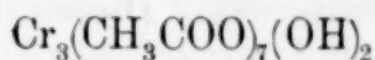
³ Die von RECOURA bzw. COLSON erhaltenen, oben S. 306 erwähnten, violetten Chromiacetate haben wir nicht aufgenommen, da sie zu wenig untersucht sind.

Experimenteller Teil.

I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichrom-base.

Die zur Darstellung der meisten Salze dieser Reihe benutzte Lösung eines Acetats der Triamminbase wurde folgendermaßen dargestellt:

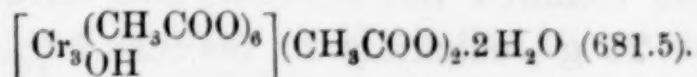
Wir erwärmten 30 g Biacetat der grünen Hexaacetato-base¹ mit 200 ccm absolutem Alkohol, wobei in der Regel ein feines, grünes Pulver ungelöst blieb, welches das von GUSSMANN² beobachtete, sehr schwerlösliche, in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärte Acetat der annähernden Zusammensetzung



vorstellt (siehe S. 303). Da dasselbe durch Filtration nur schwierig zu beseitigen ist, läßt man es in einem hohen Zylinder sich absetzen oder man zentrifugiert die grüne alkoholische Lösung. In die auf die eine oder andere Art geklärte Lösung leiteten wir

¹ Die Darstellung dieses Acetats nach WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009, wurde vereinfacht und ökonomischer ausgebildet:

Man übergießt 200 g schwefelsäurefreie Chromsäure in einem Rundkolben von 2 l, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 400 ccm käuflichem Eisessig und leitet die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen auf nicht kochendem Wasserbade ein. Wird die Reaktion zu heftig, so kühlt man ab. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachzulassen beginnt, erhitzt man etwa 2 Stunden lang auf stark siedendem Wasserbade am Rückflußkühler. Man läßt dann den dicken, braunen Kolbeninhalt, welcher aus Chromaten der Hexaacetatotrichrombase besteht, etwas erkalten und fügt hierauf zur völligen Reduktion der noch vorhandenen Chromsäure durch den Kühler in kleinen Anteilen zuerst 50%igen, dann reinen 96%igen Äthylalkohol hinzu (im ganzen etwa 100 ccm starken Alkohol). Hierauf wird der Kolben auf dem Wasserbade noch 1 Stunde erwärmt, wobei die Flüssigkeit rein grün wird, indem die gesamte Chromsäure schließlich reduziert und in Hexaacetatobase verwandelt wird. Man verdampft alsdann die grüne Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und erhält das Biacetat als grünes Pulver von der Formel:



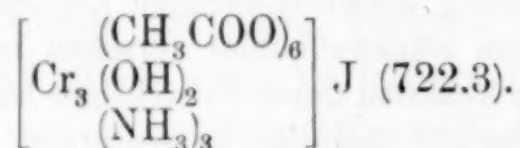
Man erhält so das gesamte Chrom in Form von Hexaacetatobase, während man früher die Chromate als solche isolierte und deren Chromsäure mit Bleiacetat beseitigen mußte.

² *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 220.

unter Kühlung mit Eis Ammoniak, das mit Natronkalk getrocknet war, aus einer Bombe ein. Unterläßt man hierbei die Abkühlung, so kann Zersetzung der Hexaacetatobase unter Abscheidung von Chromhydroxyd eintreten. Die Sättigung mit Ammoniak ist meist in etwa 4 Stunden beendet. Man läßt nun, um der Base Zeit zur Bildung zu lassen, etwa 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf gießt man die olivgrüne Lösung in eine flache Glasschale und läßt an einem zugigen Ort etwa die Hälfte des Alkohols verdunsten. Diese Lösung benutzten wir zur Darstellung der Salze. Man kann aber auch die alkoholische Lösung noch weiter verdampfen lassen, wobei sich ein olivgrünes Acetat der Base in quadratförmigen und rechteckigen Täfelchen von schönem Metallglanz abscheidet. Dieses löst man in wässerigem, verdünntem Ammoniak und kann aus dieser Lösung, wie weiter unten beschrieben werden wird, die Salze darstellen.

Das Chlorid der Reihe erhielten wir direkt durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Chlorids der Hexaacetatobase. Das Bromid stellten wir außer mit der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Biacetats noch aus der wässerigen, mit Ammoniumacetat und Ammoniak versetzten Lösung desselben dar.

1. Jodid,



Man verdünnt 50 ccm der obigen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung, welche Acetate der Triammin-hexaacetato-base enthält, auf 700 ccm mit 6%igem wässerigem Ammoniak und fällt mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm 6%igem Ammoniak. Es entsteht allmählich ein olivgrüner, glitzernder Niederschlag des Jodids der Triamminbase; man saugt ihn nach etwa 1 Stunde ab und wäscht mit wenig 6%igem Ammoniak. Will man das Salz umfällen, so löst man es in der hinreichenden Menge 6%igem Ammoniak (wozu man ziemlich viel braucht) und versetzt nochmals mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm 6%igem Ammoniak.

Bei der Darstellung dieses Salzes und des Bromids kommt es auf den Ammoniakgehalt der Lösung an, aus welcher man das Salz fällt. Ist sie zu arm an Ammoniak, so erhält man leicht Salze mit zu geringem Ammoniakgehalt, enthält sie dagegen zuviel

Ammoniak, so kristallisieren Salze aus, welche einen zu niedrigen Gehalt an Jod bzw. an Brom aufweisen.

Das Jodid bildet ein olivgrünes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Täfelchen und sehr schöne Durchkreuzungszwillinge. Die wässrige Lösung des Salzes reagiert neutral. 1 Teil des Salzes löst sich in 347 Teilen Wasser von 17°. In Methylalkohol ist das Jodid wenig löslich im Gegensatz zum Jodid der Monamminbase (S. 341), welches sich darin sehr leicht löst.

Analyse.¹

Die Essigsäure wurde in diesen Salzen durch Destillation im Wasserdampfstrom in schwefelsaurer Lösung in $\frac{1}{5}$ -norm. Natronlauge bestimmt. Hierbei muß besonders Kohlensäure sorgfältig abgehalten werden, man entwickelt daher den Wasserdampf aus Wasser, dem Bariumhydroxyd zugesetzt wurde, und schließt die Vorlage nach außen durch ein Natronkalkrohr ab. Sind Halogene vorhanden, so fügt man Silbersulfat oder Silberoxyd hinzu. Die Bestimmung wird auf 1% genau und kann in 1½ Stunden ausgeführt werden.²

Zuweilen wurde die Bestimmung der Essigsäure durch eine Verbrennung kontrolliert.

Das Chrom mußte in manchen Fällen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt werden; oft ließ es sich auch, wenn Salze von Säuren vorlagen, die sich bei Rotglut verflüchtigen, durch vorsichtiges allmählich gesteigertes Erhitzen des Salzes im bedeckten Platintiegel als Cr_2O_3 bestimmen. Mehrfach wurde auch die Bestimmung des Chroms in der Weise ausgeführt, daß es in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Chromsäure oxydiert und diese jodometrisch ermittelt wurde.³

Das Ammoniak wurde durch Destillation mit Natronlauge in $\frac{1}{5}$ -norm. Salzsäure bestimmt. Die Ammoniakbestimmung wurde gelegentlich durch eine Stickstoffbestimmung nach DUMAS kontrolliert.

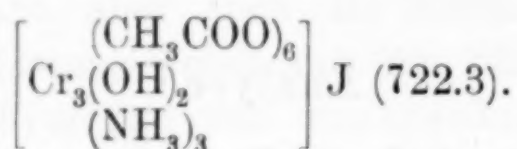
¹ Den Berechnungen liegen die Werte der Atomgewichte der 7. Aufl. der Tabelle von F. W. KÜSTER (1907) zugrunde.

² Siehe die Einzelheiten und eine Abbildung des benützten Apparates, sowie Beleganalysen eines reinen Acetates in der Dissertation von E. BÜTTNER, „Über grüne und violette komplexe Chromiacetate“, Tübingen 1912.

³ Siehe die Einzelheiten in *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 178.

I	0.3807 g	Substanz:	0.2802 g CO ₂ und 0.1359 g H ₂ O.
	0.2785 g	„	15.0 ccm N (17.5°, 722 mm).
	0.4713 g	„	0.1527 g Cr ₂ O ₃ .
	0.3387 g	„	0.1097 g Cr ₂ O ₃ und 0.1087 g AgJ.

II	0.3290 g	„	0.1059 g Cr ₂ O ₃ .
	0.4012 g	„	16.53 ccm 1/5-norm. NaOH.
	0.3718 g	„	7.98 ccm 1/5-norm. HCl.
	0.4427 g	„	12.07 ccm 1/20-norm. Na ₂ S ₂ O ₃ .



Ber.: Cr 21.65%; C 19.93%; H 4.04%.

Gef.: I Cr 22.2%; C 20.07%; H 3.99%.

Cr 22.2%.

II Cr 22.0%.

Ber.: N 5.81%; NH₃ 7.06%; CH₃COO 49.01%; J 17.58%.

Gef.: I N 6.00%; J 17.35%.

II NH₃ 7.31%; CH₃COO 48.6%; J 17.31%.

Bestimmung der Löslichkeit des Jodids in Wasser.

Das Salz wurde mit einer zur Lösung bei weitem nicht hinreichenden Menge Wasser einen halben Tag lang bei 17° geschüttelt.

71.21 g des Filtrates lieferten durch Fällung des Chroms mit Ammoniak in der Hitze und Glühen des Niederschlages 0.0646 g Cr₂O₃. Diese Menge entspricht 0.2044 g Jodid.

Demnach löst sich 1 Teil Jodid in 347 Teilen Wasser von 17°.

2. Bromid.

35 ccm der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung werden mit 70 ccm wässrigem 6—15%igem Ammoniak verdünnt und unter Umrühren in eine Lösung von 25 g Bromkalium in 145 ccm eben solchen Ammoniaks eingegossen. Verfährt man umgekehrt, so erhält man leicht ein Bromid mit zu niedrigem Bromgehalt. Nach 3/4stündigem Stehen saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas verdünntem Ammoniak.

Aus dem, wie oben S. 330 angegeben, isolierten Acetat der Triammin-hexaacetato-base erhielten wir auf folgende Weise dasselbe Bromid:

Man löst 10 g Acetat in 100 ccm 8%igem Ammoniak und gießt diese Lösung in eine solche von 25 g Bromkalium in 150 ccm 6%igem Ammoniak.

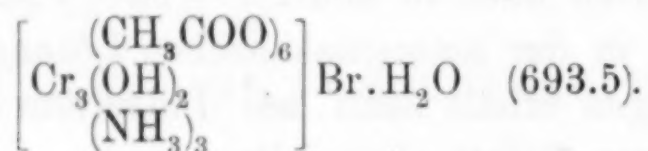
Endlich läßt sich dieses Bromid, allerdings in weniger guter Ausbeute darstellen, indem man 30 g Biacetat der Hexaacetato-base in 45 ccm Wasser löst, eine Lösung von 35 g Ammoniumacetat in 100 ccm 20%igem Ammoniak hinzufügt, nach 1½ Tagen von dem abgeschiedenen, würfelig aggregierten Acetat (siehe oben S. 297) abfiltriert und das violette Filtrat mit 100 ccm 10%igem Ammoniak und sodann mit einer Lösung von 30 g Bromkalium in 50 ccm Wasser versetzt. Daß die Lösung hierbei violett wird, zeigt, daß das Ammoniak unter diesen Umständen nicht nur in die Hexaacetato-base eintritt, sondern noch in anderer Weise wirkt. Aber auch die Triamminbase ist in der ammoniakalischen Lösung nicht beständig, denn nach 14 Tagen erhält man mit Jodkalium oder Bromkalium keine Fällung von Salzen dieser Base mehr.

Das Bromid bildet ein olivgrünes, glänzendes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop entweder abgeschrägte oder dachförmig und zuweilen auch trichterförmig begrenzte, lange, flache Prismen, teils allein, teils als Durchkreuzungszwillinge. Zuweilen sind die Prismen büschelförmig oder sternförmig aggregiert. In Wasser ist das Bromid etwas leichter löslich als das Jodid. Es löst sich ferner in heißem Methylalkohol mit olivgrüner Farbe und scheidet sich daraus beim Erkalten der Lösung in sehr langen sechsseitigen Täfelchen wieder ab. Hierbei findet eine teilweise Zersetzung des Salzes statt, denn das auskristallisierte Bromid zeigt nicht mehr den normalen Gehalt an Ammoniak.

Analysen.

Die Salze I und II waren aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung erhalten worden, Salz III ebenso, aber mit dem Unterschied, daß die Lösung nicht 6-, sondern 15%iges Ammoniak enthielt. Salz IV wurde aus dem Acetat der Triamminbase dargestellt; die Salze V und VI wurden aus dem Hexaacetatobiacetat mittels Ammoniak und Ammoniumacetat in wässriger Lösung bereitet.

I	0.4864 g	Substanz:	0.1628 g Cr_2O_3 .
	0.2240 g	"	57.87 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
	0.6526 g	"	0.1751 g AgBr.
	0.6044 g	"	13.51 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
II	0.5059 g	"	10.46 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
	0.6892 g	"	0.2253 g Cr_2O_3 .
	0.4333 g	"	0.1432 g Cr_2O_3 .
	0.9339 g	"	0.2524 g AgBr.
	0.4009 g	"	0.3035 g CO_2 und 0.1638 g H_2O .
III	0.3905 g	"	0.1304 g Cr_2O_3 .
	0.5997 g	"	0.1597 g AgBr.
	0.5881 g	"	13.51 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
IV	0.6204 g	"	12.95 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
V	0.7698 g	"	16.86 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
VI	0.2227 g	"	0.0581 g AgBr.
	0.3053 g	"	6.57 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.: Cr 22.55%; Br 11.53%; NH_3 7.35%; C 20.76%; H 4.51%.

Gef.: I Cr 22.9%; Br 11.42%; NH_3 7.60%;
Cr 22.43%;

II Cr 22.38%; Br 11.50%; NH_3 7.04%; C 20.65%; H 4.57%.
Cr 22.6%;

III Cr 22.86%; Br 11.33%; NH_3 7.8%;

IV NH_3 7.11%;

V NH_3 7.46%;

VI Br 11.10%; NH_3 7.33%.

3. Chlorid.

Versucht man das Chlorid, wie das Jodid und Bromid, aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit Chlorkalium zu fällen, so erhält man Chloride, welche weniger als 3 Mol. NH_3 enthalten. Man muß daher folgenden Weg einschlagen:

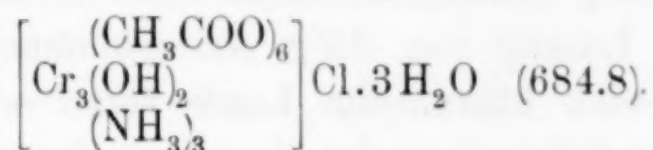
20 g des Chlorids der Hexaacetatobase¹ löst man in 60 ccm absolutem Alkohol und leitet unter Abkühlung trockenes Ammoniakgas ein. Hierbei scheidet sich allmählich das Salz aus. Man saugt es von der Mutterlauge ab und wäscht es mit alkoholischem Am-

¹ WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3012. — WERNER, ebenda **41** (1908), 3459.

moniak. Es bildet ein hellgrünes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinkelige, dicke Platten. Von Wasser wird es ziemlich schwer benetzt, löst sich aber reichlich nach einiger Zeit. Die Lösung in Wasser gibt mit Jodkalium die charakteristischen länglichen, sechsseitigen Täfelchen des Jodids.

Analyse.

0.5455 g	Substanz:	0.1872 g	Cr_2O_3 .
0.7882 g	„	0.1492 g	AgCl .
0.3552 g	„	7.71 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl .
0.5080 g	„	22.95 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .



Ber.: Cr 22.83%; Cl 5.18%; NH_3 7.46%; CH_3COO 51.7%.

Gef.: Cr 23.5%¹; Cl 4.68%; NH_3 7.39%; CH_3COO 53.3%.

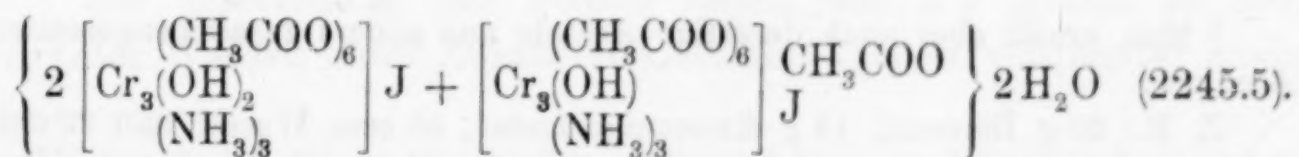
4. Jodidacetat.

10 g der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung werden mit 235 ccm 5%igem Ammoniak versetzt und diese Mischung in eine Lösung von 25 g Jodkalium in 250 ccm 6%igem Ammoniak eingegossen. Nach halbstündigem Stehen wird der kristallinische Niederschlag abfiltriert und mit 8%igem Ammoniak einige Male gewaschen.

Das Salz bildet ein olivgrünes Pulver, unter dem Mikroskop sechsseitige, nach einer Achse etwas gestreckte Blättchen und Durchkreuzungszwillinge. In Wasser ist der Körper ziemlich schwer löslich.

Analyse.

0.6156 g	Substanz:	0.1907 g	Cr_2O_3 .
0.1979 g	„	48.24 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
0.2453 g	„	0.1839 g	CO_2 und 0.0958 g H_2O .
0.8754 g	„	0.2690 g	AgJ .
0.5941 g	„	12.42 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl .



¹ Der zu hohe Wert für Chrom rührt vermutlich daher, daß dem Chlorid etwas Chromhydroxyd beigemischt war.

Ber.: Cr 20.89%; C 20.31%; H 4.17%; J 16.96%; NH₃ 6.83%.
 Gef.: Cr 21.21%; C 20.45%; H 4.37%; J 16.61%; NH₃ 7.12%.
 Cr 21.17%.

5. Acetate mit schwankendem Ammoniakgehalt.

Wie im Allgemeinen Teil S. 297 erwähnt wurde, erhält man aus Lösungen des Biacetats der Hexaacetatobase, die mit Ammoniumacetat und Ammoniak versetzt sind, Acetate von Hexaacetato-ammin-trichromi-Verbindungen mit einem meist zwischen 2 und 3 Mol., zuweilen aber auch unter 2 Mol. liegenden Ammoniakgehalt.

Wir lösten 30 g Hexaacetato-trichromi-biacetat in 45 g Wasser und fügten eine Lösung von 35 g Ammoniumacetat in 100 ccm 20%igem Ammoniak hinzu. Im Laufe von 1—2 Stunden schied sich ein hellgrünes Salz aus in der Form von eigentümlichen, würfelähnlichen Aggregaten.¹ Die violette Mutterlauge wurde abgesaugt und das Salz zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate zeigten wechselnde Zusammensetzung:

I

0.5718 g Substanz:	0.1922 g Cr ₂ O ₃	= 23.02% Cr.
0.1985 g „	0.1694 g CO ₂	= 23.27% C.
		= 57.24% CH ₃ COO.
0.6825 g „	12.71 ccm 1/5-norm. HCl	= 6.34% NH ₃ .

Verhältnis Cr:CH₃COO:NH₃ = 3:6.96:2.53.

II

0.6522 g Substanz:	0.2151 g Cr ₂ O ₃	= 22.58% Cr.
0.4740 g „	0.1564 g Cr ₂ O ₃	= 22.59% Cr.
0.9100 g „	15.26 ccm 1/5-n. HCl	= 5.71% NH ₃ .
0.9180 g „	15.49 ccm 1/5-n. HCl	= 5.75% NH ₃ .
0.9393 g „	45.57 ccm 1/5-n. NaOH	= 57.3% CH ₃ COO.
0.7240 g „	34.54 ccm 1/5-n. NaOH	= 56.3% CH ₃ COO.

Verhältnis Cr:CH₃COO:NH₃ = 3:6.6:2.34.

¹ Man erhält aber auch derartige Acetate aus anders zusammengesetzten Lösungen:

Z. B.: 30 g Biacetat, 15 g Ammoniumacetat, 50 ccm Wasser und 25 ccm 20%iges Ammoniak; ferner: 30 g Biacetat, 30 g Ammoniumacetat, 50 ccm Wasser und 75 ccm 20%iges Ammoniak. Auch durch große Steigerung der Ammoniakmenge gelangt man nicht zu Acetaten, die 3 Mol. NH₃ besitzen,

III

0.5080 g	Substanz:	22.95 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 53.3 % CH_3COO .
0.1780 g	„	0.0595 g Cr_2O_3	= 22.89 % Cr.
0.4448 g	„	7.58 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.80 % NH_3 .

Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO}:\text{NH}_3 = 3:6.2:2.32$.

IV

0.3505 g	Substanz:	0.1204 g Cr_2O_3	= 23.52 % Cr.
1.1021 g	„	50.06 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 53.62 % CH_3COO .
0.9343 g	„	16.04 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.85 % NH_3 .

Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO}:\text{NH}_3 = 3:6.03:2.28$.

V

0.9110 g	Substanz:	14.29 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.34 % NH_3 .
0.6812 g	„	33.61 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 58.23 % CH_3COO .
0.6060 g	„	0.2002 g Cr_2O_3	= 22.62 % Cr.

Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO}:\text{NH}_3 = 3:6.8:2.16$.

VI

0.7165 g	Substanz:	0.2429 g Cr_2O_3	= 23.21 % Cr.
0.5363 g	„	25.28 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 55.6 % CH_3COO .
0.5026 g	„	7.25 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 4.91 % NH_3 .

Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO}:\text{NH}_3 = 3:6.33:1.94$.

VII

0.4290 g	Substanz:	0.1444 g Cr_2O_3	= 23.05 % Cr.
0.5185 g	„	24.07 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 54.8 % CH_3COO .
0.3651 g	„	5.12 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 4.78 % NH_3 .

Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO}:\text{NH}_3 = 3:6.3:1.89$.

Keines der so dargestellten Acetate zeigt somit eine glatte Zusammensetzung.

Um zu sehen, ob es möglich ist, aus einem dieser Acetate etwa Salze mit 2 Mol. NH_3 im Kation zu isolieren, stellten wir aus mehreren von ihnen durch Fällung mit Jodkalium Jodide dar. Aber auch diese zeigten einen wechselnden Ammoniakgehalt.

Zur Darstellung der Jodide lösten wir 5 g Acetat in etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essig-

wohl aber findet sich in den violettgefärbten Lösungen Triammin-hexaacetato-base. Denn man kann aus ihr mit Jodkalium oder Bromkalium die betreffenden Salze fällen (siehe oben S. 333).

säure (in Wasser allein sind diese Acetate schwerlöslich) und fügten eine Lösung von 25 g Jodkalium in 75 ccm Wasser zu. Das Jodid scheidet sich im Laufe einiger Stunden ab. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet bilden die Jodide hellolivgrüne Pulver, unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Täfelchen und Durchkreuzungszwillinge.

Analysen.

I

0.5774 g	Substanz:	0.1820 g Cr_2O_3	= 21.58 % Cr.
1.1864 g	„	46.84 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 46.6 % CH_3COO .
0.4329 g	„	6.55 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.15 % NH_3 .
0.7731 g	„	20.77 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 17.06 % J. ¹

II

Dieses Salz wurde aus ziemlich stark essigsaurer Lösung gefällt:

Eine Lösung von 5 g Acetat in etwa 400 ccm 7.5 % iger Essigsäure wurde mit einer solchen von 25 g Jodkalium in 40 ccm 7.5 % iger Essigsäure versetzt.

0.7018 g	Substanz:	0.2168 g Cr_2O_3	= 21.15 % Cr.
0.7804 g	„	31.43 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 47.5 % CH_3COO .
0.6720 g	„	11.15 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.65 % NH_3 .
0.2815 g	„	7.28 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 16.42 % J.

III

0.4575 g	Substanz:	0.1438 g Cr_2O_3	= 21.5 % Cr.
0.4955 g	„	18.90 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 45.0 % CH_3COO .
0.4665 g	„	6.90 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.04 % NH_3 .
0.5195 g	„	13.48 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 16.49 % J.

IV

0.5298 g	Subst.: 130.0 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 21.3 % Cr.
0.7688 g	„ 31.48 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 48.3 % CH_3COO .
0.6204 g	„ 9.22 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.1 % NH_3 .
0.7903 g	„ 20.91 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 16.8 % J.

V (aus stark essigsaurer Lösung)

0.6771 g	Substanz:	0.2088 g Cr_2O_3	= 21.1 % Cr.
0.5798 g	„	9.92 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.8 % NH_3 .

¹ Das Jod wurde mittels Eisenammoniakalaun und Schwefelsäure in eine Jodkaliumlösung überdestilliert und mit $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfatlösung titriert.

Hiernach verhalten sich:

		Cr	: CH ₃ COO	: NH ₃	: J
in	I	3	: 5.73 ¹	: 2.19	: 0.97
„	II	3	: 5.97	: 2.46	: 0.96
„	III	3	: 5.56 ¹	: 2.15	: 0.95
„	IV	3	: 6.00	: 2.18	: 0.97
„	V	3	: —	: 2.54	: —

II. Über eine einfache Darstellung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromi-base.

Wie im Allgemeinen Teil S. 300 mitgeteilt wurde, fanden wir, daß man zu den Salzen dieser von WERNER² zuerst beobachteten Reihe leicht gelangt, wenn man das Biacetat der Hexaacetatobase mit Ammoniumacetatlösung erhitzt. Aus dem so erhaltenen Körper, einer Verbindung von 3 Mol. Monamminacetat mit 1 Mol. Hexaacetato-Biacetat, lassen sich die anderen Salze darstellen.

1. Acetat.

Die Lösung von 24 g Biacetat der Hexaacetato-trichromi-base, das, wie oben S. 329 beschrieben, erhalten wird, in 56 ccm Wasser wird nach Beseitigung des schwerlöslichen, grünen Acetats (vgl. S. 329) mit 16 g festem Ammoniumacetat versetzt und die Lösung in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine reichliche Menge eines hellgrünen, mikrokristallinen Pulvers abgeschieden hat. Dieses ist das Monamminacetat. Nach dem Erkalten verdünnt man das dickliche, grüne Gemisch mit Alkohol und saugt die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Acetat ab. Zur Reinigung verrührt man es mit 96%igem Alkohol, saugt mittels Nutsche die grüne Flüssigkeit ab und wiederholt das Aufschlänmen mit Alkohol und Absaugen noch einmal. Schließlich wäscht man noch so lange, bis der Alkohol fast farblos abläuft. Die alkoholische Waschflüssigkeit darf nur noch eine schwache Ammoniakreaktion geben. Man streicht das Acetat auf Ton und trocknet es zuerst an der Luft, später im Schwefelsäureexsikkator noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Die Ausbeute an Monamminacetat beträgt etwa 15 g.

¹ Diese zu niedrigen Essigsäurewerte rühren vermutlich von etwas den Salzen beigemengtem Chromhydroxyd her.

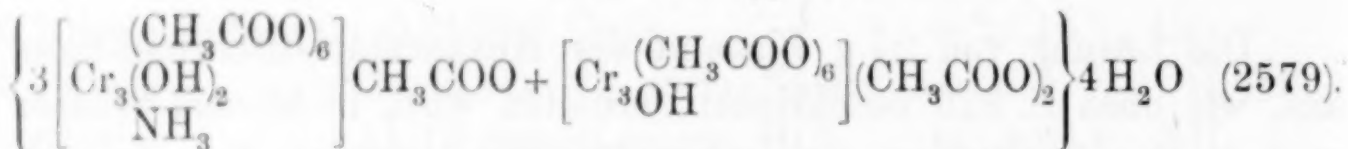
² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3451.

Das Acetat bildet unter dem Mikroskop flache Nadeln, die meist zu drusenartigen Häufchen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich reichlich, aber doch sehr langsam löslich, da es sehr schwer benetzbar ist. In heißem Wasser löst es sich leicht, kristallisiert beim Erkalten der Lösung aber nicht wieder aus. Beim Erwärmen in wässriger Lösung tritt Zersetzung des Komplexes ein, denn die Fällungsmittel Jodkalium, Rhodankalium und Natriumperchlorat bewirken in den erwärmten Lösungen keine Ausscheidung der entsprechenden Monamminsalze mehr, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Alkohol und Aceton lösen das Acetat äußerst langsam und nur wenig.

Analysen.

I	0.5234 g	Substanz:	0.1878 g	Cr_2O_3 .
	1.3830 g	„	77.66 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	1.0359 g	„	6.30 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
II	0.7965 g	„	0.2848 g	Cr_2O_3 .
	0.6649 g	„	37.69 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	1.5095 g	„	8.80 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.: Cr 24.25%; CH_3COO 66.37%; NH_3 1.98%.

Gef.: I Cr 24.57%; CH_3COO 66.28%; NH_3 2.07%.

II Cr 24.48%; CH_3COO 66.91%; NH_3 1.99%.

2. Perchlorat.

Man stellt durch Schütteln von etwa 20 g Hexaacetato-monammin-acetat mit 250 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur eine Lösung dieses Salzes her. Eine Filtration vom Ungelösten ist nicht leicht durchführbar. Man läßt daher entweder den suspendierten Körper in einem Standzylinder an einem kühlen Ort sich absetzen oder man trennt ihn von der Lösung durch Zentrifugieren. Die klare Lösung erscheint bei künstlicher Beleuchtung im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Man versetzt sie nach und nach mit kalt gesättigter Natriumperchloratlösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das in schönen, verhältnismäßig großen, häufig parallel aufeinandergeschichteten, grünen Tafeln von quadratförmigem Umriß kristallisierende Perchlorat der Monamminbase aus. Man saugt es von der Mutterlauge ab und wäscht

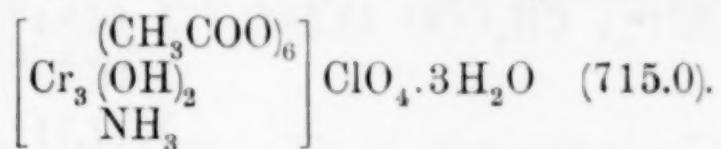
es mit wenig eiskaltem Wasser. Es wird auf Ton abgepreßt und $\frac{1}{2}$ Tag lang an der Luft und schließlich $\frac{1}{4}$ Stunde über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser ist es ziemlich leichtlöslich, ebenso in Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol und Aceton.

Analyse.

0.6219 g Substanz: 0.2004 g Cr_2O_3 .

0.6219 g „ 0.1200 g AgCl .¹

0.6107 g „ 4.55 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl .



Ber.: Cr 21.87%; Cl 4.96%; NH_3 2.38%.

Gef.: Cr 22.06%; Cl 4.77%; NH_3 2.54%.

3. Jodid.

180 ccm der bei gewöhnlicher Temperatur, wie es bei der Darstellung des Perchlorats beschrieben wurde, bereiteten Monamminacetatlösung versetzt man zur Beseitigung etwa vorhandenen Triamminsalzes mit 10 g Jodkalium, filtriert nach einiger Zeit das ausgeschiedene Salz ab und fügt nunmehr zum Filtrat noch 70 g festes Jodkalium. Nach etwa 1 Stunde saugt man das auskristallisierte Monamminjodid auf der Nutsche scharf ab, wäscht es mit kleinen Quantitäten einer Mischung von gleichen Teilen Essigäther, Alkohol und eiskaltem Wasser und läßt es auf Ton 4 Stunden lang an der Luft trocknen.

Es kristallisiert in quadratförmigen, dünnen, grünen Blättchen. In Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löst es sich leicht, nicht in Äther und Essigäther.

Dieses Salz ist von A. WERNER² auf andere Weise schon erhalten worden (siehe oben S. 300).

Analysen.

I 0.5495 g Substanz: 0.1735 g Cr_2O_3 .

0.7736 g „ 32.36 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

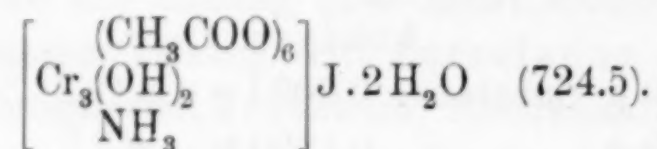
0.5495 g „ 7.29 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .³

¹ Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde das Salz mit Soda im Platintiegel mäßig erhitzt und das gebildete Chlorion mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung gefällt.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3451.

³ Halogenbestimmung nach VOLHARD in salpetersaurer Lösung (nach Ausfällung des Chroms durch Ammoniak) mittels $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitrat- und Rhodanamonlösung.

0.1719 g	Substanz:	4.53 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. ¹
0.7759 g	„	6.49 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
II 0.3520 g	„	9.82 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. ¹
0.4333 g	„	2.71 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.:	Cr	21.58%	CH_3COO	48.88%	J	17.51%	NH_3	2.35%
Gef.:	I Cr	21.62%	CH_3COO	49.38%	J	16.84%	NH_3	2.85%
					J	16.73%		
	II	—			J	17.71%	NH_3	2.13%

Wie im Allgemeinen Teil S. 301 erwähnt wurde, erhielten wir mit Rhodankalium aus der Lösung des Monamminacetats Rhodanide mit zu hohem Ammoniakgehalt.

Analysen.

I 0.3345 g	Substanz:	3.72 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 3.78% NH_3 .
II 0.2552 g	„	2.98 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 3.98% NH_3 .

Da für das wasserfreie Monamminrhodanid nur 2.69% Ammoniak berechnet sind, ist der gefundene Wert viel zu hoch. Den vermutlichen Grund hierfür siehe oben S. 301. Desgleichen war ein Quecksilberjodiddoppelsalz zu reich an Ammoniak (vgl. S. 301). Man erhält es durch Zusatz einer Quecksilberjodidjodkaliumlösung zur Lösung des Monamminacetats in Form eines gelbgrünen, kristallinen Pulvers, das in Wasser sehr schwerlöslich ist.

Analyse.

0.5816 g	Substanz:	0.1022 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 12.0\%$ Cr.
0.7703 g	„	5.02 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 2.22% NH_3 .
Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{NH}_3 = 3:1.7$.			

III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung.²

Man erwärmt eine Lösung von 15 g Hexaacetato-biacetat und 6 g Rhodankalium in 40 ccm Wasser nach Zusatz von 4 g Eisessig auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich die Verbindung in sehr

¹ Jodbestimmung durch Destillation mit Ferri-ammon-sulfat und verdünnter Schwefelsäure.

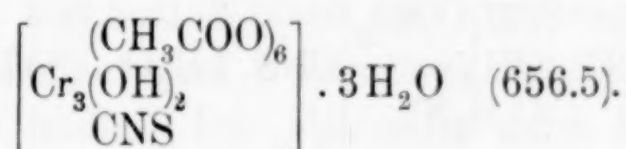
² Vgl. hierzu S. 301 ff.

guter Ausbeute (etwa 80% der berechneten Menge) ab. Man läßt erkalten und saugt das saftgrüne, kristallinische Pulver ab, zerdrückt die Aggregate auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nur noch schwach grün gefärbt ist. Um das Rhodankalium völlig zu beseitigen, kristallisiert man die Verbindung aus 50%igem Methylalkohol um. Man trocknet $\frac{1}{2}$ Stunde im Schwefelsäureexsikkator.

Die Bildung der Verbindung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur viel langsamer. Ihre Eigenschaften sind bereits auf S. 303 beschrieben.

Analyse der aus 50%igem Methylalkohol umkristallisierten Verbindung.

I	0.7137 g Substanz:	0.2502 g Cr_2O_3 .
	0.7137 g „	10.79 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
II	0.6893 g „	0.2409 g Cr_2O_3 .
	0.6893 g „	10.41 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
	1.3604 g „	62.98 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH . ¹
III	1.0853 g „	0.3787 g Cr_2O_3 .
	1.0853 g „	16.07 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Cr 23.82%; CH_3COO 53.94%; CNS 8.84%.

Gef.: I Cr 24.00%; — CNS 8.78%.

II Cr 23.93%; CH_3COO 54.6%; CNS 8.77%.

III Cr 23.89%; — CNS 8.60%.

Verhalten der drei Moleküle Wasser des Körpers im Vakuum über Schwefelsäure:

1.4480 g verloren unter diesen Umständen im Laufe von 7 Wochen 0.0496 g H_2O = 3.43% H_2O und im Laufe von 11 Wochen 0.0617 g H_2O = 4.26% H_2O . Berechnet sind für einen Verlust von 1 Mol. H_2O : 2.74%. Hiernach verliert die Verbindung nur sehr langsam Wasser und zwar in 7 Wochen etwa $1\frac{1}{4}$ Mol. und in 11 Wochen etwa 1.6 Mol.

¹ Die Bestimmung der Essigsäure kann auch bei diesem Körper durch Destillation mit Schwefelsäure und Silbersulfat im Wasserdampfstrom ausgeführt werden (vgl. S. 331). Eine Zersetzung des Rhodansilbers durch die schließlich ziemlich konzentrierte Schwefelsäure findet nicht statt.

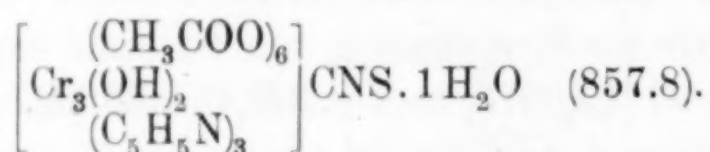
Eine sehr bemerkenswerte Reaktion des Rhodanatokörpers ist folgende:

Aus seiner Lösung in Methylalkohol scheidet sich auf Zusatz von konzentriertem wässerigen Ammoniak bald eine hellgrüne Verbindung in feinen Nadeln aus, die das Rhodanid¹ der im 1. Abschnitt (S. 296) beschriebenen Hexaacetato-triammin-base in unreinem Zustande vorstellt. Zu diesem Rhodanid gelangt man auch nach der als zweite Darstellung des Bromids S. 333 angegebenen Methode.

Desgleichen erhält man aus der methylalkoholischen mit Pyridin versetzten Lösung das Rhodanid der Tripyridinbase.² In besonders gut ausgebildeten Kristallen scheidet sich diese Verbindung aus einer filtrierten Lösung von 5 g Rhodanatokörper in 50 g kaltem Pyridin beim Verdunsten des Pyridins an der Luft allmählich aus. Sie bildet hellolivgrüne, flache Prismen mit lang zugespitzten Enden.

Analyse.

0.3477 g	Substanz:	0.0917 g	Cr ₂ O ₃ .
0.3048 g	„	3.88 ccm	¹ / ₁₀ -norm. AgNO ₃ .
0.4047 g	„	7.02 ccm	¹ / ₅ -norm. HCl.



Ber.: Cr 18.23 %; CNS 6.77 %; C₅H₅N 27.65 %.

Gef.: Cr 18.06 %; CNS 7.4 %; C₅H₅N 27.42 %.

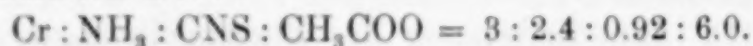
IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base.

Das leitende Salz dieser Reihe ist, wie oben S. 305 ausgeführt wurde, das Monoacetat. Es ist charakterisiert durch seine Kristallform (Rhomboeder) und durch seine im Vergleich zu den anderen Salzen geringe Löslichkeit. Bei der Behandlung von diesen mit Wasser scheidet sich daher, da sie außerdem hydrolytisch gespalten

¹ Analyse eines solchen Rhodanids.

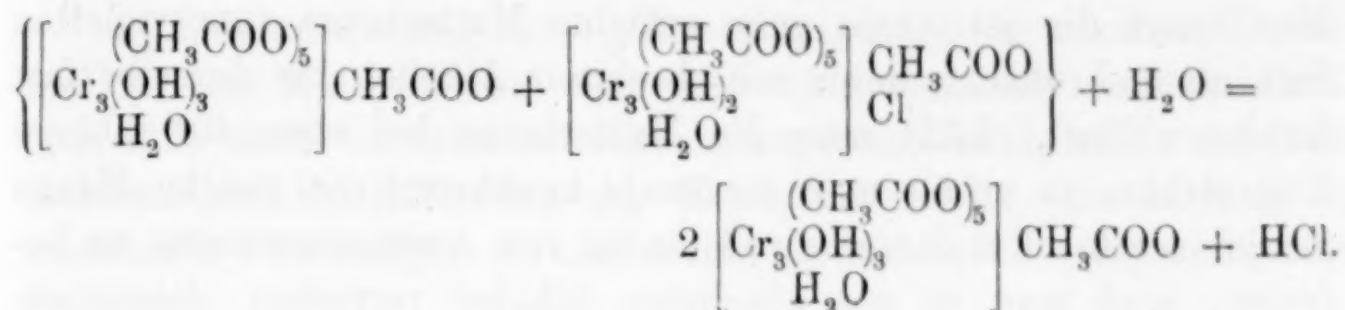
0.5625 g	Substanz:	146.8 ccm	¹ / ₂₀ -norm. Na ₂ S ₂ O ₃ = 22.7 % Cr.
0.7140 g	„	12.54 ccm	¹ / ₅ -norm. HCl = 6.0 % NH ₃ .
0.5531 g	„	7.38 ccm	¹ / ₁₀ -norm. AgNO ₃ = 7.7 % CNS.
0.7261 g	„	31.66 ccm	¹ / ₅ -norm. NaOH = 51.5 % CH ₃ COO.

Hiernach verhalten sich:

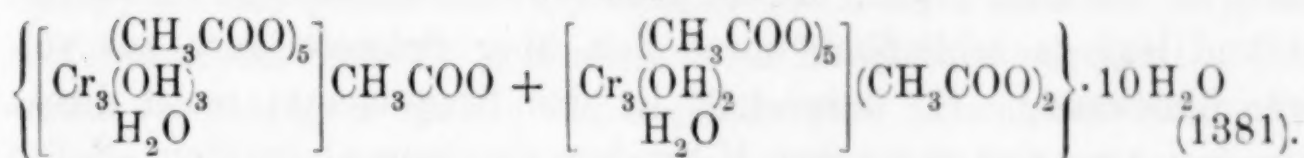


² WEINLAND und GUSSMANN, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 174.

sind, dieses weniger leichtlösliche Monoacetat aus. Auch die Salze der Base mit Mineralsäuren¹ verhalten sich so, z. B. das Chloridacetat:



1. Sesquiacetat,



Diejenigen Salze dieser Reihe, zu denen man von der grünen Hexaacetato-trichromi-base aus zuerst gelangt, sind das nadelförmige Sesquiacetat und das rhomboedrische Monoacetat. Diese dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung der anderen Salze.

Das nadlige Sesquiacetat erhält man folgendermaßen:

Man löst etwa 80 g des grünen Biacetats der Hexaacetato-chrombase² in ca. 400 ccm Wasser und verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis der Rückstand einen sehr dicken Sirup bildet. Die Farbe ist dann schon nicht mehr rein grün. Man nimmt von neuem mit 400 ccm Wasser auf, verdampft wiederum und wiederholt dies noch einmal, im ganzen verdampft man also die Lösung dreimal, und zwar das letztemal bis zur Trockne. Man löst sodann 30 g des schmutziggrünen Rückstandes in etwa 45 ccm Wasser durch Erwärmen, filtriert die schmutziggrüne Lösung heiß von dem fast stets vorhandenen, schwerlöslichen grünen Acetat (S. 329) ab, fügt zum klaren Filtrat 24 g festes Ammoniumacetat hinzu, erwärmt zur vollständigen Lösung des letzteren

¹ Bei dem Bromidacetat scheidet sich unter diesen Umständen nur wenig Monoacetat aus.

² Wie oben S. 329 angegeben, erhält man dieses Biacetat durch Eindampfen seiner essigsäuren Lösung auf dem Wasserbade. Es empfiehlt sich nicht, das Salz so lange zu erhitzen, bis es nicht mehr nach Essigsäure riecht, da sich hierbei erhebliche Mengen des S. 329 erwähnten sehr schwerlöslichen, grünen Acetats bilden, sondern es ist vorzuziehen, es zur Beseitigung anhängender Essigsäure über Natronkalk zu legen. Verwendet man ein noch stark nach Essigsäure riechendes Präparat zur Darstellung der violetten Base, so muß noch ein- oder zweimal mehr eingedampft werden, als oben angegeben.

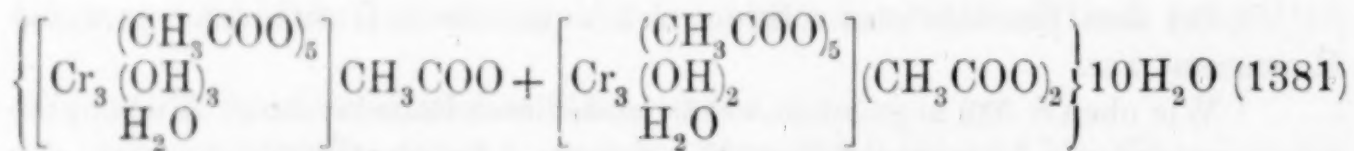
nochmals auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Im Laufe eines Tages scheidet sich das hellviolette, nadelförmige Sesquiacetat in einer Ausbeute von etwa 15—20% des grünen Biacetats aus. Man saugt die jetzt rein grün gefärbte Mutterlauge vom violetten Salz ab und wäscht dieses mit absolutem Alkohol, bis derselbe fast farblos abläuft. Läßt man die Mutterlauge bei etwa 40° längere Zeit stehen, so erhält man nochmals annähernd die gleiche Menge Sesquiacetat. Um dasselbe vollständig von Ammoniumacetat zu befreien, muß man es mit absolutem Alkohol verreiben, diesen absaugen und das Salz noch einmal ebenso behandeln. Man läßt es dann an der Luft liegen, bis der größte Teil des Alkohols verdunstet ist und legt es schließlich kurze Zeit über Schwefelsäure zur völligen Trocknung. So dargestellt ist das Sesquiacetat meist direkt rein und erscheint unter dem Mikroskop durchaus einheitlich. Sollte es durch den schwerlöslichen, grünen Körper etwas verunreinigt sein, so löst man es in der gerade hinreichenden Menge warmen Wassers (1 Teil in etwa 22 Teilen Wasser), filtriert, fügt etwa die sechs- bis achtfache Menge (in bezug auf die Menge des angewandten Sesquiacetats) Ammoniumacetat und etwas verdünnte Essigsäure hinzu, erwärmt zur Lösung und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Acetat wird, wie oben, mit Alkohol gewaschen.

Es bildet lange, dünne, flache, gerade abgeschnittene Nadeln, die häufig zu Büscheln aggregiert sind. Es ist unlöslich in Aceton und Methylalkohol und wenig löslich in Äthylalkohol.

Zur Analyse wurde die Substanz eine halbe Stunde lang über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen.

I	0.3245 g Substanz:	0.1070 g Cr_2O_3 .
	0.8503 g „	39.71 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.4191 g „	0.1389 g Cr_2O_3 .
	0.4741 g „	22.43 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.64%; CH_3COO 55.55%.

Gef.: I Cr 22.58%; CH_3COO 55.1%.

II Cr 22.69%; CH_3COO 55.8%.

Man kann das Sesquiacetat auch aus dem Monoacetat der Base (siehe unten S. 347) durch Einwirkung von Ammoniumacetat

allein oder auch von Ammoniumacetat und verdünnter Essigsäure darstellen. Dies beruht, wenn man Ammoniumacetat allein anwendet, auf dessen hydrolytischer Spaltung; seine Lösung reagiert sauer.

a) Zu einer Lösung von 4 g Monoacetat in 80 ccm warmem Wasser und 25 ccm Methylalkohol fügt man 10 g Ammoniumacetat hinzu. Man läßt dann bei etwa 30° verdunsten, wobei bald, und zwar nach mehrmaliger Erschütterung der Kristallisierschale (die Lösung ist manchmal übersättigt), die Abscheidung des nadelförmigen Acetats beginnt.

b) 4 g Monoacetat werden in 80 ccm warmem Wasser und 25 ccm Methylalkohol gelöst und der Lösung nach der Filtration 10 g Ammoniumacetat und 7.5 g konzentrierte Essigsäure zugesetzt. Nach etwa 1—2tägigem Stehen bei ungefähr 30° haben sich lange, hellviolette, an den Enden gerade abgeschnittene Nadeln ausgeschieden.

Analysen.

- a) 0.3504 g Substanz: 0.1171 g Cr_2O_3 .
 0.6271 g „ 29.22 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
 b) 0.3059 g Substanz: 0.1013 g Cr_2O_3 .
 0.8035 g „ 37.78 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
 Ber.: Cr 22.64%; CH_3COO 55.55%.
 Gef.: a) Cr 22.88%; CH_3COO 55.0%.
 „ b) Cr 22.67%; CH_3COO 55.5%.

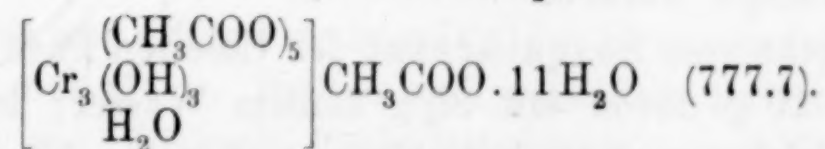
Bestimmung des Wasserverlustes des Sesquiacetats im Vakuum über Schwefelsäure.

2.5001 g Substanz verloren in 7 Wochen im Vakuum über Schwefelsäure 0.3301 g Wasser = 13.20% H_2O . Hiernach war Gewichtskonstanz eingetreten. Für den Verlust von 10 Mol. H_2O aus $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{13}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1381) berechnen sich 13.04%.

Von den 12 Molekülen Wasser haften demnach zwei fester, als die übrigen zehn (vgl. hierzu unten S. 351).

2. Monoacetat.

a)¹ mit $12\text{H}_2\text{O}$.



Ebenso wie das Sesquiacetat kann man auch das rhomboedrische Monoacetat der violetten Base vom grünen Hexaacetato-biacetat

¹ b) s. unten S. 352.

aus darstellen. Man verfährt hierzu, wie bei der Darstellung des Sesquiacetats, verdampft aber im ganzen nur zweimal und zuletzt nur so weit, bis ein dünner Sirup entstanden ist. Beim Erkalten scheidet sich dann meist das Monoacetat in dunkelvioletten Kristallen aus. Man wäscht es mit 50%igem Aceton. Diese Darstellungsmethode ist nicht unbedingt sicher, da es für die Abscheidung des Monoacetats sehr auf die Menge der violetten Base in der Lösung ankommt.

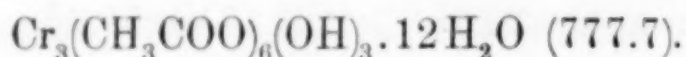
Mehr Aussicht auf Erfolg und eine gute Ausbeute bietet das folgende Verfahren:

Man verdampft beim zweiten Male zur völligen Trockne, zerreibt den Rückstand zu einem feinen Pulver, übergießt 50 g desselben mit 100 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur und läßt unter häufigem Schütteln 3 Tage lang stehen. Hierbei scheidet sich das Salz aus. Die Ausbeute beträgt etwa 10—15% vom Ausgangsmaterial.

Analyse eines nach dieser Methode dargestellten und aus schwach essigsaurem Wasser umkristallisierten Monoacetats:

0.5211 g Substanz: 0.1519 g Cr_2O_3 .

0.6439 g „ 25.24 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%.

Gef.: Cr 19.96%; CH_3COO 46.27%.

Obgleich die geschilderte Darstellungsmethode eine ziemlich gute Ausbeute an Monoacetat liefert, ist dennoch einem der beiden im folgenden zu beschreibenden Verfahren der Vorzug zu geben, da sie sicher zum Ziele führen, während es bei jener auf die Konzentration der grünen und violetten Acetate in der wässerigen Lösung ankommt, welche man nicht immer richtig trifft, so daß der Fall eintreten kann, daß man das Monoacetat überhaupt nicht erhält; dann ist das grüne Hexaacetatobiacetat nicht oft genug oder aber auch zu häufig mit Wasser abgedampft worden.

1. Man geht vom Sesquiacetat der violetten Base aus (S. 345) und verrührt 10 g davon mit 35 g heißem Wasser; hierbei findet vorübergehend Lösung statt, bald beginnt aber die Abscheidung des Monoacetats, die beim Verdunsten der Lösung an der Luft weiter fortschreitet. Die Ausbeute beträgt, wenn man nach 1 Stunde abfiltriert, 80—83% vom angewandten Sesquiacetat.

Analysen.

I	0.6462 g	Substanz:	0.1918 g	Cr ₂ O ₃ .
II	0.5449 g	„	0.1603 g	Cr ₂ O ₃ .
	0.4645 g	„	17.91 ccm	1/5-norm. NaOH.
III	0.2777 g	„	0.0825 g	Cr ₂ O ₃ .
	0.1975 g	„	0.1347 g	CO ₂ und 0.0988 g H ₂ O.
	0.4456 g	„	17.30 ccm	1/5-norm. NaOH.

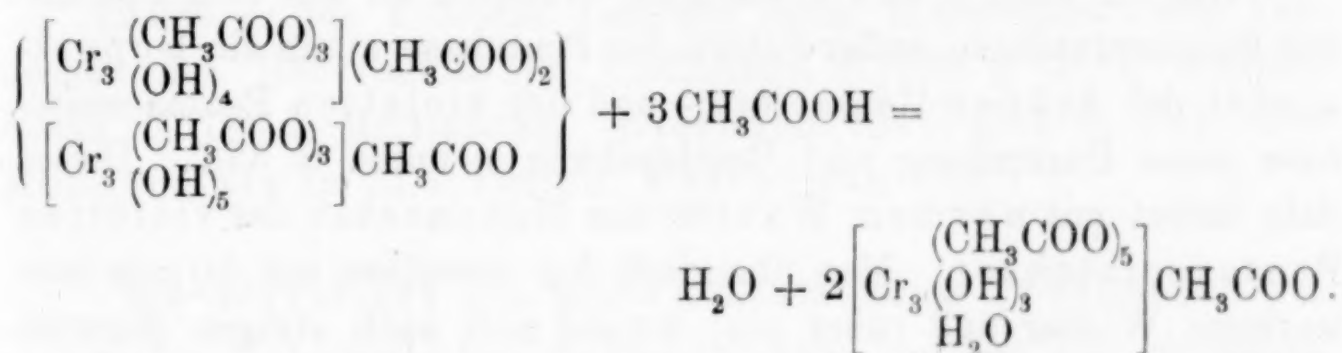
Ber.: Cr 20.11%; CH₃COO 45.53%; C 18.52%; H 5.83%.

Gef.: I Cr 20.32%.

II Cr 20.14%; CH₃COO 45.51%.

III Cr 20.34%; CH₃COO 45.83%; C 18.60; H 5.60%.

2. Man geht von dem im V. Abschnitt (S. 359) beschriebenen rotvioletten, bipyramidalen Sesquiacetat der Triacetatobase aus, indem man in dessen Kation durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Acetatoreste einführt:



30 g des bipyramidalen Acetats werden in 200 ccm 10%iger Essigsäure durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann läßt man die filtrierte Lösung einige Zeit in einer flachen Kristallisierschale bei einer Temperatur von 60° stehen. Man bemerkt hierbei, daß die ursprünglich rotviolette Lösung des bipyramidalen Acetats eine mehr blauviolette Färbung annimmt. Nach wenigen Stunden beginnt die Abscheidung des Monoacetats in plattigen Rhomboedern. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten der überstehenden Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert noch eine weitere Menge Monoacetat aus. In der Regel werden auf diese Weise aus 100 g bipyramidalem Sesquiacetat 65—70 g Monoacetat erhalten. Sollten sich außerdem hellviolette Nadeln eines Acetats von höherem Essigsäuregehalt ausscheiden, so setzt man zur Lösung noch etwas warmes Wasser hinzu, wodurch hydrolytische Spaltung in Monoacetat und Essigsäure erfolgt.

Dieses Verfahren liefert außer guter Ausbeute ein sehr reines Salz.

Analysen eines nach dieser Methode dargestellten Monoacetats:

I 0.3877 g Substanz: 0.1152 g Cr_2O_3 .

II 0.2913 g „ 0.0862 g Cr_2O_3 .

Ber.: Cr 20.11%.

Gef.: I Cr 20.34%.

II Cr 20.26%.

Analyse eines nach dieser Methode bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Monoacetats.

0.2913 g Substanz: 0.0862 g Cr_2O_3 .

0.3362 g „ 13.45 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%.

Gef.: Cr 20.26%; CH_3COO 47.2%.

Die letzte von uns beobachtete Bildungsweise des Monoacetats ist folgende:

Wie wir oben S. 314 erwähnten, erhielten wir aus dem Biacetat der Hexaacetatobase außer Salzen der Pentabase allein ein Doppelacetat der grünen Hexaacetato- und der violetten Pentaacetatobase (seine Darstellung und Beschreibung s. unten S. 358). Dieses Salz liefert mit warmem Wasser das Monoacetat der violetten Pentaacetatobase. Man übergießt 5 g desselben mit 10 ccm lauwarmem Wasser und rührt um, worauf sich nach einigen Minuten das Monoacetat in den charakteristischen Rhomboedern abscheidet. Man erhält etwas mehr als die Hälfte des angewandten Doppelacetats.

Analyse.

0.4222 g Substanz: 0.1246 g Cr_2O_3 .

0.3552 g „ 13.89 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%.

Gef.: Cr 20.21%; CH_3COO 46.2%.

Das Monoacetat bildet dunkelviolette Rhomboeder¹ mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Rhomboeder. Die Kristalle sind schwach doppelbrechend und zeigen schwachen Dichroismus, und zwar rotviolett und blau.

Die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser siehe unten S. 351. Leichter löst es sich in heißem Wasser, dem etwas Methylalkohol zu-

¹ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. RICHARD LANG, Assistenten am Geologisch-Mineralogischen Institut in Tübingen.

gesetzt ist. Es ist ferner ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Aceton und gar nicht in Äther. Das beste Lösungsmittel ist 96%iger Eisessig. Das Salz läßt sich unzersetzt aus kaltem und warmem Wasser umkristallisieren.

Analyse eines aus kaltem Wasser umkristallisierten Monoacetats:

0.3031 g Substanz: 0.0898 g Cr_2O_3 .

Ber.: Cr 20.11%; gef.: Cr 20.29%.

Bei der Umkristallisation aus heißem Wasser setzt man etwas verdünnte Essigsäure und Methylalkohol zu.

Die frisch bereitete Lösung des Salzes reagiert neutral, nach etwa 4 Tagen ist sie aber schwach sauer.

Bestimmung der Löslichkeit des Monoacetats in Wasser.

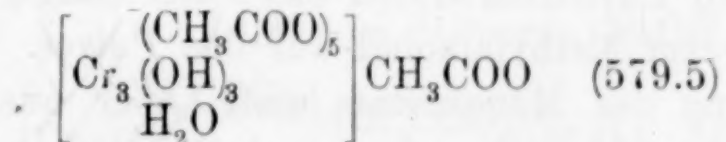
Eine Probe des Salzes wurde fein verrieben und mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge Wasser einen halben Tag lang bei 17.5° geschüttelt.

12.986 g des Filtrates lieferten beim Eindampfen und Veraschen des Rückstandes im Platintiegel 0.1698 g Cr_2O_3 entsprechend 0.5783 g Monoacetat. Hiernach löst sich 1 Teil des Monoacetats in 21.5 Teilen Wasser von 17.5°.

Wasserverlust des Monoacetats beim Trocknen.

a) Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das zerriebene Monoacetat schnell Wasser, wobei es eine mehr blaue Färbung annimmt. Schon nach 8 Tagen ist Gewichtskonstanz eingetreten. Nach etwa 7 Wochen hatten 1.9132 g des Acetats unter diesen Umständen 0.4916 g Wasser verloren = 25.69% H_2O . Für einen Verlust von 11 Mol. H_2O sind 25.48% Verlust berechnet. Hiernach hat das Salz von den 12 Mol. hierbei 11 verloren.

Eine Chrombestimmung ergab aus 0.3068 g entwässertem Salz 0.1220 g Cr_2O_3 = 27.23% Cr; für



sind berechnet: 26.98% Cr.

b) Läßt man das Monoacetat bei einer Temperatur von 60° verwittern, so entweichen innerhalb 5 Stunden 11 Mol. H_2O .

1.5410 g verloren 0.3815 g H_2O = 24.76%. Die Analyse des Trockenrückstandes zeigte, daß in dem Verhältnis von Chrom zu

Essigsäure keine Änderung eingetreten war, daß also auch beim Erhitzen des Salzes auf 60° nur eine Abgabe von 11 Mol. H₂O stattgefunden hatte.

Analyse.

0.3678 g Substanz: 0.1424 g Cr₂O₃.

0.4992 g „ 25.97 ccm 1/5-norm. NaOH.

Ber.: Cr 26.98%; CH₃COO 61.11%.

Gef.: Cr 26.5%; CH₃COO 61.4%.

Bestimmung des Molekulargewichtes des Monoacetats mit 1 Mol. H₂O auf kryoskopischem Wege.

1. 0.1069 g Substanz bewirkten in 20.433 g Wasser eine Depression von 0.017° (Mittel von 0.019°, 0.017° und 0.014°), was einem Molekulargewicht von 569 entspricht. Konstante des Wassers: 18.5 (nach RAOULT).¹

2. 0.1131 g Substanz bewirkten in 22.532 g Acetophenon eine Depression von im Mittel 0.0875° (0.085° und 0.090°), was ein Molekulargewicht von 324 ergibt. Die Gefrierpunktskonstante beträgt für Acetophenon nach GARELLI und MONTANARI² 56.5.

3. 0.2193 g Substanz bewirkten in 23.374 g Acetophenon eine Depression von im Mittel 0.0935° (0.097° und 0.090°), was den Wert 567 ergibt.

4. 0.3406 g Substanz bewirkten in 24.11 g Acetophenon eine Gefrierpunktserniedrigung von im Mittel 0.0935° (0.096°, 0.093° und 0.092°), was einem Molekulargewicht von 853.6 entspricht.

Berechnet ist für die Formel mit drei Cr-Atomen 579.

b) Monoacetat mit 6H₂O.

3 g rhomboedrisches Monoacetat werden zu einem feinen Pulver verrieben und auf dem Filter einer Nutsche ausgebreitet. Während man einen starken Luftstrom durch das Filter saugt, gießt man in einem Zuge 40 ccm Methylalkohol auf das Pulver. Es findet im Augenblick Lösung des Monoacetats statt, aber aus dem dunkelvioletten Filtrat scheidet sich sofort ein hellvioletter, pulverförmiger Körper, das neue Hydrat, ab. Nach etwa 1 Stunde trennt man dieses von der schwach gefärbten Mutterlauge und wäscht es mit Methyl-

¹ Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Auflage, S. 501.

² Dieselben Tabellen S. 503.

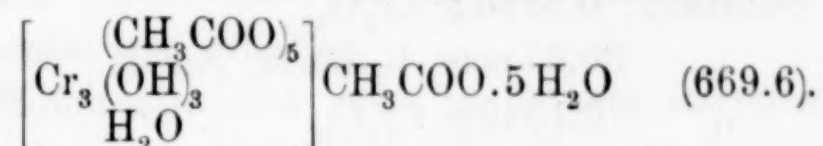
alkohol, in welchem es unlöslich ist. Man trocknet es $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf Ton an der Luft.

Das Acetat bildet unter dem Mikroskop kleine, dicke Plättchen von rhombischem Umriß. Es ist sehr schwerlöslich in Äthyl- und Methylalkohol und in Aceton, ziemlich leichtlöslich dagegen in Wasser. Aus der Lösung in letzterem scheidet sich beim Verdunsten des Wassers wieder das Monoacetat mit 12 Mol. Wasser ab.

Analyse.

0.1961 g Substanz: 0.0665 g Cr_2O_3 .

0.2635 g „ 11.57 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.35%; CH_3COO 52.88%.

Gef.: Cr 23.22%; CH_3COO 51.83%.

Aus den beiden beschriebenen Salzen, dem Sesqui- oder dem Monoacetat wurden die folgenden Salze der Pentaacetatobase dargestellt.

3. Triacetat.

Wir erhielten auf zwei Wegen das Triacetat der Pentaacetatobase, aber mit verschiedenem Wassergehalt.

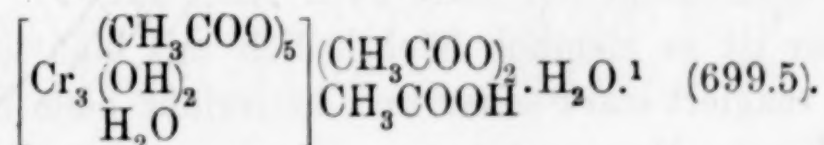
a) Acetat mit $3\text{H}_2\text{O}$.

Aus einer Lösung von Monoacetat in einer Mischung gleicher Teile 96%igen Alkohols und 25%iger wässriger Essigsäure scheidet sich über Schwefelsäure nach einigen Tagen ein hellviolettes Salz in langen, flachen Prismen aus. Es ist ein Triacetat der Pentaacetatobase. Das Salz wurde mit Aceton gewaschen und $\frac{1}{2}$ Stunde lang über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse.

0.2197 g Substanz: 0.0706 g Cr_2O_3 .

0.2512 g „ 14.29 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.35%; CH_3COO 67.50%.

Gef.: Cr 22.0%; CH_3COO 67.2%.

¹ Über diese Formulierung des Salzes mit einem Essigsäuremolekül siehe oben S. 312 ff.

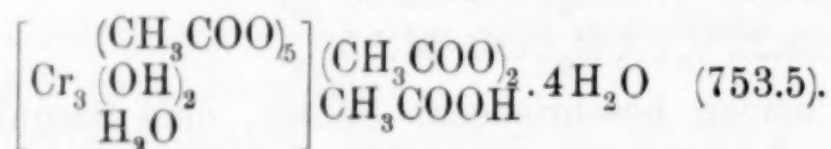
b) Acetat mit $6\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 4 g Monoacetat in 25 g 96%igem Eisessig und filtriert die violette Lösung in 350 ccm Äther. Es scheidet sich sofort das hellviolette Triacetat aus, das mikroskopisch kleine, undeutliche Würfelchen bildet. Man filtriert es nach 1 Stunde auf gewöhnlichem Filter ab und streicht es auf Ton. Ist die Substanz abgetrocknet, so legt man sie noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang über Schwefelsäure.

Das Salz ist leichtlöslich in kaltem und heißem Wasser.

Analysen.

I	0.7178 g	Substanz:	0.2183 g Cr_2O_3 .
	0.5743 g	„	30.37 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.5098 g	„	0.1549 g Cr_2O_3 .
	0.6687 g	„	35.96 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.75%; CH_3COO 62.66%.

Gef.: I Cr 20.82%; CH_3COO 62.4%.

II Cr 20.81%; CH_3COO 63.5%.

Beide Triacetate liefern beim Übergießen mit Wasser die charakteristischen Rhomboeder des Monoacetats.

4. Tetraacetat.

4 g Monoacetat wurden mit 18 ccm 100%igem Eisessig (KAHLBAUM) in einem Porzellanmörser verrieben, wobei sogleich Lösung eintritt. Diese wird filtriert und über Schwefelsäure gestellt. Nach 2—3 Tagen hat sich das Acetat in violetten, regelmäßigen, länglich-sechseckigen, dünnen Tafeln abgeschieden. Es wird abfiltriert, mit etwas absolutem Äther und Benzol gewaschen, schnell auf Ton abgedrückt und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde über Schwefelsäure neben geraspeltetes Paraffin gelegt. Das Acetat riecht infolge hydrolytischer Spaltung durch den Wasserdampf der Luft nach Essigsäure.

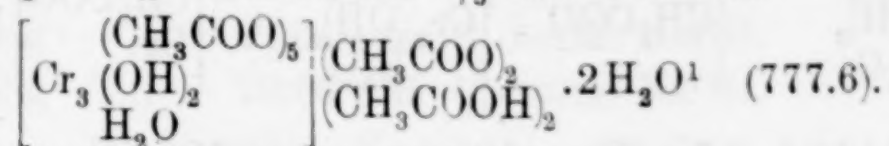
In Wasser ist es ziemlich leichtlöslich mit blauvioletter Farbe. Diese Lösung reagiert stark sauer und hinterläßt beim Konzentrieren in mäßiger Wärme Monoacetat.

Analysen.

I	0.5244 g	Substanz:	0.1537 g Cr_2O_3 .
	0.4975 g	„	29.06 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II 0.2055 g Substanz: 0.0605 g Cr_2O_3 .

0.2865 g „ 16.18 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 68.31%.

Gef.: I Cr 20.07%; CH_3COO 68.9%.

II Cr 20.16%; CH_3COO 66.7%.

5. Chloridacetat.

Man kann dieses Chloridacetat sowohl vom Mono- als auch vom Sesquiacetat aus erhalten.

a) 2 g Monoacetat löst man in 30 ccm warmem Wasser und fügt 3 g 36%ige Salzsäure hinzu; die filtrierte Lösung liefert über Schwefelsäure im Laufe eines Tages hellviolette Nadeln dieses Chloridacetats. Man wäscht das Salz mit Aceton.

b) Man löst 3.5 g Sesquiacetat in 25 ccm Wasser, fügt 2.5 g 36%ige Salzsäure hinzu, filtriert und stellt über Schwefelsäure.

Das Salz bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol und Aceton.

Aus der 10%igen, wässrigen Lösung dieses Chloridacetats scheidet sich beim Verdunsten des Wassers das rhomboedrische Monoacetat aus (siehe oben S. 345). Die überstehende Flüssigkeit reagiert dann sauer.

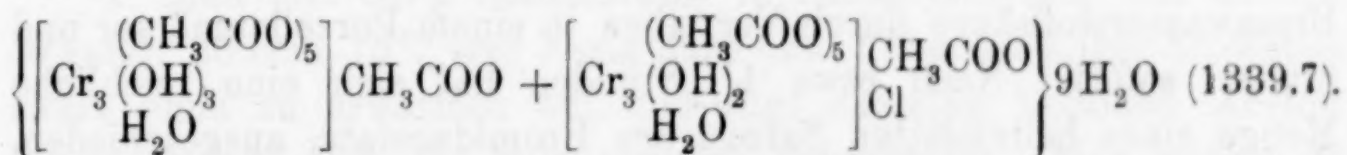
Analysen.

I 0.2676 g Substanz: 0.0916 g Cr_2O_3 und 0.0259 g AgCl.

0.1584 g „ 7.08 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II 0.5228 g „ 0.1789 g Cr_2O_3 und 0.0557 g AgCl.

0.2660 g „ 12.30 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.34%; Cl 2.65%; CH_3COO 52.87%.

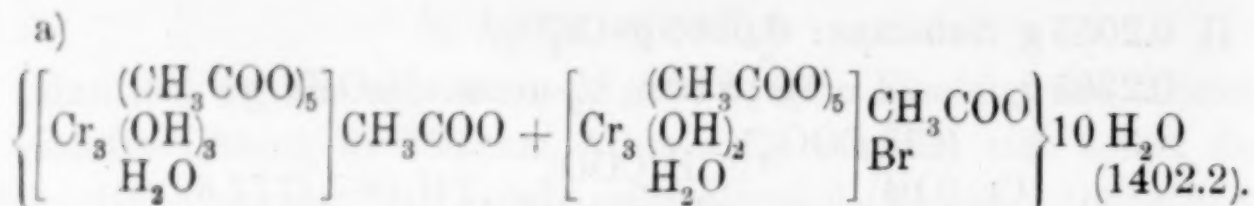
Gef.: I Cr 23.44%; Cl 2.39%; CH_3COO 52.76%.

II Cr 23.43%; Cl 2.63%; CH_3COO 54.6%.

6. Bromidacetate.

Wir erhielten ein Bromidacetat mit einem Bromatom auf sechs Cr-Atome und ein solches mit drei Bromatomen auf zwölf Cr-Atome.

¹ Über diese Formel siehe oben S. 312 ff.



I. Man löst 3.5 g Sesquiacetat unter Erwärmen in 25 ccm Wasser, oder 3 g Monoacetat in 30 ccm Wasser, fügt sogleich 1.5 g 40%ige Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt die filtrierte Lösung über Schwefelsäure verdunsten.

Die abgeschiedenen Salze werden mit Aceton gewaschen und 1½ Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Das Bromid bildet violette, feine Nadeln.

Analysen.

α) Aus Sesquiacetat.

0.4764 g Substanz: 0.1531 g Cr₂O₃.
 0.8193 g „ 0.1116 g AgBr.
 0.5670 g „ 24.52 ccm 1/5-norm. NaOH.

β) Aus Monoacetat.

0.5958 g Substanz: 0.1957 g Cr₂O₃.
 0.6281 g „ 4.81 ccm 1/10-norm. AgNO₃.
 0.5287 g „ 22.15 ccm 1/5-norm. NaOH.
 Ber.: Cr 22.30%; Br 5.70%; CH₃COO 50.51%.
 Gef.: Iα) Cr 22.00%; Br 5.80%; CH₃COO 51.0%.
 β) Cr 22.49%; Br 6.1%; CH₃COO 49.4%.

II. Schneller gewinnt man dieses Bromidacetat nach folgender Methode: Man löst 3 g Monoacetat in 10 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure durch Verreiben in einem Porzellanmörser und filtriert sofort. Nach etwa 1½ Stunden hat sich eine reichliche Menge eines hellvioletten Salzes, des Bromidacetats, ausgeschieden. Man saugt es, ohne länger zu warten, da sich sonst ziemlich viel grünes Chromibromid bildet, auf einer Nutsche ab und befreit es durch zweimaliges Aufschlämmen mit absolutem Alkohol und Absaugen desselben von anhaftendem Chrombromid und von grünvioletter Mutterlauge. Schließlich wäscht man das Salz noch einmal mit absolutem Alkohol auf dem Filter nach.

Das so dargestellte Bromid bildet hellviolette Nadelchen. Es löst sich nicht in Alkohol, wohl aber leicht in Wasser.

Analyse.

0.4191 g Substanz: 0.1355 g Cr_2O_3 und: 2.79 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

0.5015 g „ 21.64 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

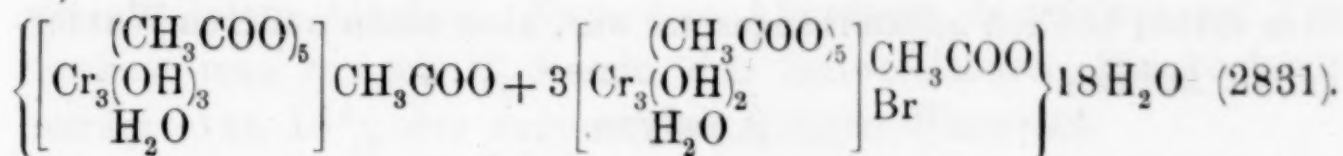
0.4802 g „ 20.60 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber.: Cr 22.30%; Br 5.70%; CH_3COO 50.51%.

Gef.: Cr 22.14%; Br 5.32%; CH_3COO 50.9 %.

CH_3COO 50.64%.

b)



Man löst 5 g Sesquiacetat in 65 ccm warmem Wasser, fügt 4 g 70%ige Bromwasserstoffsäure hinzu, filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Das Salz bildet sehr feine, lange Nadeln.

Analyse.

0.4356 g Substanz: 0.1418 g Cr_2O_3 .

0.2766 g „ 0.0569 g AgBr .

0.5403 g „ 22.81 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber.: Cr 22.09%; Br 8.47%; CH_3COO 50.03%.

Gef.: Cr 22.29%; Br 8.75%; CH_3COO 49.83%.

7. Sulfatacetate.

Es schieden sich aus Lösungen, die Sesquiacetat und Schwefelsäure in verschiedenen Mengen enthielten, Salze von annähernd derselben Zusammensetzung aus; einer Lösung war noch etwas verdünnte Essigsäure hinzugefügt worden.

I. Man löst 6.5 g Sesquiacetat in einem Gemisch von 40 ccm Wasser, 20 ccm 15%iger Essigsäure und 7 ccm 25%iger Schwefelsäure ohne zu erwärmen auf und fügt dasselbe Volumen Aceton hinzu, worauf sich das Salz sogleich ausscheidet. Man wäscht es mit Aceton.

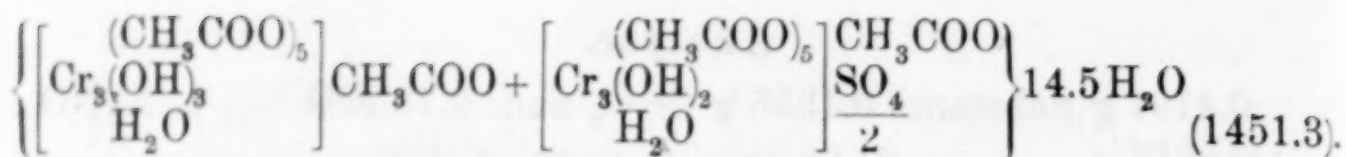
Es bildet dünne, lange, hellviolette Nadeln, welche häufig zu Büscheln vereinigt sind.

Analyse.

0.1557 g Substanz: 38.34 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1.5570 g „ 0.1366 g BaSO_4 .

0.8152 g „ 34.37 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .



Ber.: Cr 21.55%; SO₄ 3.31%; CH₃COO 48.91%.

Gef.: Cr 21.38%; SO₄ 3.61%; CH₃COO 49.8%.

II. Aus einer Lösung von 5 g Sesquiacetat in einer Mischung von 1.5 g 25%iger Schwefelsäure und 35 ccm Wasser erhielten wir ebenfalls durch Fällung mit Aceton ein nadliges Sulfatacetat, das dem ersten ähnlich zusammengesetzt war, aber einen anderen Wassergehalt aufwies.

Analyse.

0.3113 g Substanz: 71.5 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Na₂S₂O₃ = 19.95% Cr.

1.2454 g „ 0.1010 g BaSO₄ = 3.34% SO₄.

0.5506 g „ 20.62 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 44.21% CH₃COO.

Hiernach verhalten sich:

$$\text{Cr} : \text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{COO} = 6 : 0.54 : 11.7.$$

8. Formiatacetat.

Es wurden 3 g Monoacetat mit 10 ccm 85%iger Ameisensäure verrieben, wobei nach kurzer Zeit das Ganze fast völlig erstarrte, indem das Monoacetat sich unter vorübergehender Lösung in das Formiatacetat verwandelte.

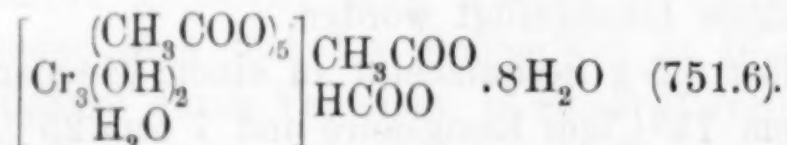
Dieses bildet violette Nadeln von Seidenglanz und ist in Wasser leicht löslich.

Analyse.

0.3261 g Substanz: 39.63 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Na₂S₂O₃.

0.1561 g „ 0.1185 g CO₂.

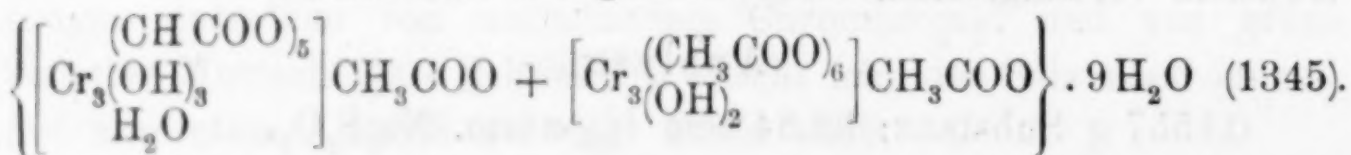
0.4495 g „ 0.2899 g HgCl.¹



Ber.: Cr 20.81%; C 20.76%; HCOO 5.99%.

Gef.: Cr 21.11%; C 20.71%; HCOO 6.16%.

9. Doppelverbindung des Monoacetats der Pentaacetatobase mit dem Monoacetat der grünen Hexaacetatobase,



¹ Die Ameisensäure wurde nach FRANZEN und EGGER (*Journ. prakt. Chem.* 83 (1911), 323) bestimmt.

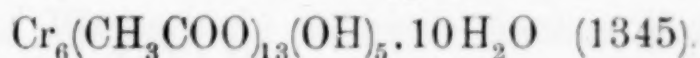
Den beim zweimaligen Eindampfen einer wässerigen Lösung von 50 g des grünen Biacetats der Hexaacetatobase¹ (siehe oben S. 329) in 250 ccm Wasser zurückbleibenden Rückstand pulvert man und behandelt ihn mit 300 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang. Hierbei löst sich das in die neue Verbindung nicht eingetretene Hexaacetato-biacetat mit grüner Farbe, während ein nadelförmiger, graugrüner Körper ungelöst zurückbleibt. Man filtriert ihn ab und wäscht ihn mit absolutem Alkohol. Nach dem Abpressen des Salzes auf Ton trocknet man es noch $\frac{1}{2}$ Stunde über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 18% des angewandten grünen Biacetats.

Die Doppelverbindung bildet sehr schmale, schiefabgeschnittene, schmutzig-grauviolette Prismen.

Ihr interessantes Verhalten gegen Wasser siehe oben S. 350.

Analysen.

- I 0.6892 g Substanz: 0.2364 g Cr_2O_3 .
 0.7171 g „ 34.70 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
 II 0.7480 g „ 0.2558 g Cr_2O_3 .
 0.7977 g „ 38.41 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.25%; CH_3COO 57.05%.

Gef.: I Cr 23.49%; CH_3COO 57.12%.

II Cr 23.42%; CH_3COO 56.84%.

V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base.

Das leitende Salz dieser Reihe ist, wie oben S. 317 ausgeführt wurde, das in tetragonalen Bipyramiden kristallisierende Sesquiacetat. Es ist durch seine Kristallform sowie durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet.

Wie bei der Behandlung der höheren Acetate der Pentaacetato-reihe mit Wasser das Monoacetat jener Base erhalten wird, so scheidet sich aus der wässerigen Lösung aller bis jetzt von uns dargestellten sauren Acetate der Triacetatoreihe das charakteristische Sesquiacetat ab.

Ein anderes schwerlösliches Salz, etwa ein Chloroplatinat, wie bei der grünen Hexaacetatobase, haben wir bis jetzt nicht beobachtet.

¹ Aus der Lösung muß das schwerlösliche, grüne Acetat beseitigt sein (S. 329).

1. Sesquiacetat.

Im folgenden ist zunächst die Darstellung des Sesquiacetats nach den drei oben S. 317 kurz angegebenen Methoden geschildert.

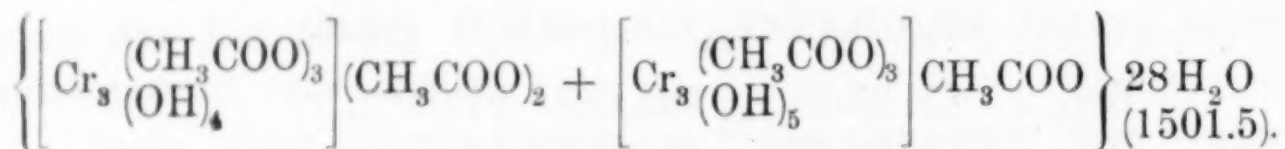
1. Man löst 200 g grünes Hexaacetatobiacetat in 2 l Wasser, verdampft die Lösung, nimmt den Rückstand wiederum in 2 l Wasser auf, verdampft die Lösung abermals und wiederholt dies etwa sechs- bis achtmal. Der nunmehr schmutzig-violette Rückstand wird alsdann gepulvert und 100 g desselben in 200 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Nach etwa 8 Tagen hat sich eine reichliche Ausbeute des Salzes als feines kristallinisches Pulver abgesetzt. Man wäscht es mit kaltem Wasser.

Das Sesquiacetat läßt sich durch Umkristallisation aus 50% igem Methylalkohol in sehr gut ausgebildeten, ziemlich großen Kristallen gewinnen. Das so umkristallisierte Acetat ist von großer Reinheit und verwittert nicht so leicht, wie das mikrokristallinische.

Analyse.

0.3659 g Substanz: 0.1112 g Cr_2O_3 .

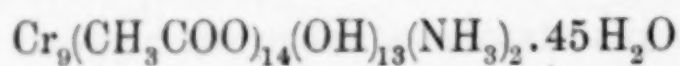
0.7422 g „ 22.52 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.

Gef.: Cr 20.81%; CH_3COO 35.82%.

2. Von der grünen Mutterlauge, die man bei der Darstellung des Pentaacetatosesquiacetats nach dem auf S. 345 beschriebenen Ammoniumacetatverfahren erhält, verdünnt man etwa 200 ccm mit 2 l Wasser, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bis zum dünnen Sirup, nimmt wieder mit 2 l Wasser auf und verdampft abermals. In der Regel ist die Flüssigkeit nach diesem zweimaligen Eindampfen violett geworden, sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so wiederholt man das Eindampfen noch ein drittes Mal. Man konzentriert die Lösung schließlich bis zum dünnen Sirup und läßt erkalten. Im Laufe von 24 Stunden kristallisiert das oben S. 317 genannte ammoniakhaltige Salz der Formel



in guter Ausbeute aus. Man saugt es ab und befreit es durch Aufstreichen auf Ton von anhängender Mutterlauge. Eventuell kristal-

lisiert man das Acetat aus 96%igem Alkohol um. Um aus diesem Salz das ammoniakfreie bipyramidale Sesquiacetat zu gewinnen, löst man es in möglichst wenig siedend heißem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure und kocht die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang, worauf beim Erkalten das Sesquiacetat, meist noch nicht ganz frei von Ammoniak, sich ausscheidet. Um es ganz rein zu erhalten, kristallisiert man es nochmals aus heißem Wasser um, dem man etwas verdünnte Essigsäure zugesetzt hat.

Analysen.

- I 0.2637 g Substanz: 0.0794 g Cr_2O_3 .
 0.4712 g „ 14.13 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
 II 0.3057 g „ 0.0942 g Cr_2O_3 .
 Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
 Gef.: I Cr 20.62%; CH_3COO 35.40%.
 II Cr 21.10%.

3. Man stellt, wie oben S. 329 beschrieben, aus käuflicher, schwefelsäurehaltiger Chromsäure¹ das Biacetat der grünen Hexaacetatobase dar. Etwa 150 g des erhaltenen schwefelsäurehaltigen Biacetats löst man in 2 l Wasser und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bis zur Sirupkonsistenz; dies wiederholt man vier- bis sechsmal und konzentriert zuletzt bis zum dünnen Sirup. Im Laufe von einigen Tagen kristallisiert das Sulfatacetate der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase aus (seine Formel siehe S. 321 und S. 324). Man wäscht es mit Aceton. 50 g dieses Sulfatacetats behandelt man mit 125 ccm kaltem Wasser, wobei sich sogleich das bipyramidale Sesquiacetat in sehr feiner, körniger Form abscheidet, während die Mutterlauge grün wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Salz in schönen, kleinen Kryställchen.

Analyse.

- 0.5075 g Substanz: 120.9 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 0.7714 g „ 23.37 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
 Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
 Gef.: Cr 20.69%; CH_3COO 35.76%.

Das folgende Salz zeigt für Chrom und Essigsäure etwas höhere Werte, als sie dem Sesquiacetat zukommen. Diese stehen aber

¹ In der Preisliste von Merck als Acid. chromic. pur. cryst. Ph. austr. VII bezeichnet.

doch in demselben Verhältnis zueinander, wie in jenem. Das Acetat ist also das Sesquiacetat, aber etwas verwittert. Die Eigenschaft, leicht zu verwittern, zeigt dieses besonders im feinkristallisierten Zustande.

Analyse.

0.5120 g Substanz: 0.1666 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 22.28\%$ Cr.

0.7493 g „ 24.69 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 38.89% CH_3COO .

Hiernach verhalten sich:

$$\text{Cr} : \text{CH}_3\text{COO} = 3 : 4.6.$$

Die Eigenschaften des Sesquiacetats, insbesondere seine Löslichkeitsverhältnisse, sind größtenteils schon oben S. 318 mitgeteilt.

Zur Bestimmung seiner Löslichkeit in kaltem Wasser wurden 3 g des fein verriebenen Acetats 10 Stunden lang mit 350 ccm Wasser von 17° geschüttelt. 290.09 g des Filtrates ergaben nach dem Eindampfen der Lösung und nach dem Veraschen des Verdunstungsrückstandes im Platintiegel 0.0868 g Cr_2O_3 , entsprechend 0.2854 g gelöstem Sesquiacetat. Hiernach ist 1 Teil des Salzes in 1016 Teilen Wasser von 17° löslich.

Es läßt sich aus heißem Wasser und, wie oben angegeben, aus 50% igem Methylalkohol unverändert umkristallisieren. Die aus 30% igem Methylalkohol gewonnenen Kristalle erreichen oft eine beträchtliche Größe, sie erscheinen dann fast schwarzviolett. Auch aus einer Lösung in 2% iger warmer Essigsäure scheidet es sich unverändert wieder aus, wie die folgende Analyse eines so umkristallisierten Salzes zeigt.

Analyse.

0.6101 g Substanz: 0.1833 g Cr_2O_3 .

0.7610 g „ 22.52 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.83% ; CH_3COO 35.38% .

Gef.: Cr 20.57% ; CH_3COO 34.93% .

Aus Lösungen in stärkerer Essigsäure erhält man bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels essigsäurereichere Acetate derselben Reihe (siehe unten S. 365 ff.).

Bei längerer Einwirkung von stärkerer Essigsäure auf Acetate dieser Base bilden sich aber, zumal in der Wärme, solche der Pentaacetatoreihe. So schied sich aus einer Lösung des Sesquiacetats der Triacetatobase in 50% Essigsäure bei langsamer Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur zuerst ein nadeliges

Salz der Pentaacetatobase¹ mit dem Verhältnis $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO} = 6:12.4$ aus und sodann auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge das charakteristische rhomboedrische Pentaacetato-monoacetat. Die hierauf beruhende Darstellung des letzteren Salzes siehe oben S. 349.

Wie im Allgemeinen Teil S. 319 schon kurz erwähnt wurde, zeigt der Komplex des Triacetatosesquiacetats Ammoniak gegenüber ziemlichliche Beständigkeit. Die methylalkoholisch-wässrige Lösung des Salzes wird auch bei längerer Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt. Die Farbe der Lösung bleibt violett. Beim Kochen mit Ammoniak tritt jedoch nach etwa 1 Minute Fällung von Chromihydroxyd ein. Anders verhält sich hingegen Natronlauge: Die violette Lösung wird sogleich braun, nach kurzer Zeit aber schlägt die Farbe in grün um. Beim Kochen fällt nach etwa 1 Minute Chromihydroxyd aus.

Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Sesquiacetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege.

0.1136 g Substanz bewirkten in 22.529 g Acetophenon² eine Depression von 1. 0.055°, 2. 0.050°, 3. 0.059°, woraus sich die Werte: 518, 569 und 483 ergeben. Berechnet ist für die Formel $\frac{1}{2}(\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})_9)$ das Molekulargewicht 498.5.

Sesquiacetat von anderer Kristallform.

Man löst 4 g bipyramidales Sesquiacetat in 40 ccm siedend heißem Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 3 g Ammoniumacetat in 4 ccm Wasser. Läßt man diese Flüssigkeit in einem flachen Schälchen bei einer Temperatur von etwa 30° verdunsten, so scheiden sich bald dünne, rotviolette Tafeln von rhombischem Umriß, sowie Bipyramiden des ursprünglichen Sesquiacetats aus, die sich beide nach weiterer Konzentration der Lösung in quadratförmige, dünne, rotviolette Blättchen verwandeln. Man saugt dann die nur noch schwach violett gefärbte Mutterlauge vom ausgeschiedenen Salz ab und wäscht dieses mehrmals, indem man es mit eiskaltem Wasser aufschlämmt, bis das Filtrat fast farblos abläuft und sich als ammoniakfrei erweist. Die Substanz wird auf

¹ 0.3635 g Subst.: 0.1196 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 22.53\%$ Cr.
0.3830 g „ 17.17 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH = 52.9% CH_3COO .
Hiernach: $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO} = 6:12.4$.

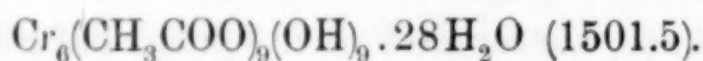
² Die Konstante des Acetophenons siehe oben S. 352.

Ton abgepreßt und schließlich nach dem Abtrocknen an der Luft noch $\frac{1}{4}$ Stunde über Schwefelsäure getrocknet.

Das Acetat ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Methylalkohol und heißem Wasser. Aus der Lösung in letzterem kristallisiert beim Erkalten wieder das bipyramidale Sesquiacetat aus. Die in der Hitze bereitete wässrige Lösung reagiert neutral.

Analyse.

0.5103 g Substanz: 0.1555 g Cr_2O_3 .
 0.5397 g „ 0.1632 g Cr_2O_3 .
 0.7439 g „ 22.62 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.

Gef.: Cr 20.86%; CH_3COO 35.89%.

Cr 20.71%.

Andere Hydrate des Sesquiacetats.

a) Hydrat mit $18\text{H}_2\text{O}$.

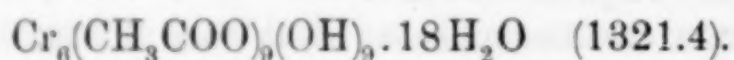
Man löst 4 g über Schwefelsäure im Vakuum entwässertes, bipyramidales Sesquiacetat in 12 ccm Methylalkohol und läßt die filtrierte Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Die entstandenen Kristalle trennt man durch Absaugen von der Mutterlauge, streicht sie auf Ton und wäscht sie auf letzterem mit wenig Äther. Nach etwa 10 Minuten füllt man das Salz in einen gut verschließbaren Gläschen, da es an der Luft eine Änderung seines Wassergehaltes erleidet.

Es bildet große, flache, an den Enden abgeschrägte Prismen von fast schwarzvioletter Farbe. Es ist leichtlöslich in Methylalkohol und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Aus der wässrigen heißen Lösung kristallisiert beim Erkalten das Sesquiacetat in der bipyramidalen Form.

Analysen.

I 0.5053 g Substanz: 0.1744 g Cr_2O_3 .
 0.5605 g „ 19.58 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II 0.4265 g „ 0.1482 g Cr_2O_3 .
 0.5312 g „ 17.54 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.67%; CH_3COO 40.20%.

Gef.: I Cr 23.63%; CH_3COO 41.23%.

II Cr 23.79%; CH_3COO 39.0%.

b) Hydrat mit $12\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 4 g gewöhnliches bipyramidales Sesquiacetat in 10 ccm Methylalkohol, fügt 400 ccm absoluten Äther hinzu und wäscht das ausgeschiedene Salz zuerst mit Äther und dann mit Benzol.

Es bildet dünne, graugrünlich-violette Tafeln, die etwa doppelt so lang, als breit und durch sehr stumpfe Dächer begrenzt sind.

Analyse.

0.3551 g Substanz: 0.1341 g Cr_2O_3 .

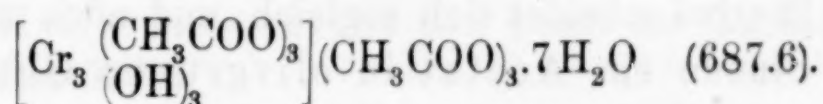
0.4046 g „ 14.97 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

$\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})_9 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1213.3).

Ber.: Cr 25.77%; CH_3COO 43.78%.

Gef.: Cr 25.86%; CH_3COO 43.67%.

2. Triacetat,



4 g bipyramidales Sesquiacetat werden in einer Mischung von 15 ccm Methylalkohol und 1 ccm Eisessig gelöst. Nach der Filtration stellt man die in einem kleinen Schälchen befindliche Lösung in einen Exsikkator, der außer Schwefelsäure auch Natronkalk enthält. Im Verlauf eines Tages hat sich am Boden der Kristallisierschale das Trichromi-triacetato-triacetat abgeschieden. Man saugt die Kristalle auf einer kleinen Nutsche von der tiefviolett gefärbten Mutterlauge ab und streicht sie auf Ton. Hier läßt man sie an der Luft etwa 1 Stunde lang trocknen, worauf man sie noch $\frac{1}{2}$ Stunde über Natronkalk legt.

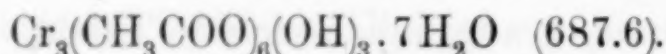
Das Triacetat bildet unter dem Mikroskop schön glänzende, längliche, sechsseitige, dunkelviolette Tafeln. Die größeren Kristalle sehen fast schwarz aus.

Das Salz riecht schwach nach Essigsäure; in kaltem Wasser ist es wenig löslich, jedoch etwas mehr, als das bipyramidale Sesquiacetat. Von Methylalkohol wird das Acetat sehr leicht gelöst, weniger von Äthylalkohol und Aceton. In Äther ist es unlöslich. Heißes Wasser löst es reichlich; aus der erkaltenden Lösung

kristallisieren die tetragonalen Bipyramiden des Sesquiacetats aus, während die Lösung stark sauer reagiert.

Analysen.

I	0.4037 g	Substanz:	0.1337 g	Cr_2O_3 .
	1.1373 g	„	50.24 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.3797 g	„	0.1269 g	Cr_2O_3 .
	0.3638 g	„	16.33 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.74%; CH_3COO 51.50%.

Gef.: I Cr 22.68%; CH_3COO 52.14%.

II Cr 22.88%; CH_3COO 52.99%.

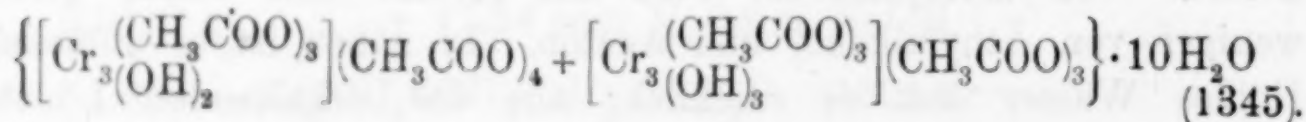
3. Verbindung von je 1 Mol. des Tetra- und Triacetats der Base.

3 g über Schwefelsäure im Vakuum entwässertes pyramidales Sesquiacetat werden in 20 ccm kaltem Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung sogleich mit 20 ccm 100%igem Eisessig (Kahlbaum) versetzt. Alsdann gießt man diese Lösung langsam in 400 ccm absoluten Äther. Hierbei scheidet sich sogleich, und noch mehr im Laufe einer halben Stunde ein Acetat in olivgrünen Oktaedern mit abgeschnittenen Spitzen aus. Es wird nach dem Absaugen mit wenig absolutem Äther und mit Benzol gewaschen und nach dem Aufstreichen auf Ton $\frac{1}{4}$ Stunde lang über Paraffin gebracht.

An der Luft färbt sich das Acetat bald violett. Es riecht stark nach Essigsäure. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. In heißem Wasser löst es sich jedoch leicht mit saurer Reaktion; beim Erkalten trübt sich diese Lösung unter Abscheidung von bipyramidalem Sesquiacetat.

Analysen.

I	0.6525 g	Substanz:	0.2208 g	Cr_2O_3 .
	0.4989 g	„	24.74 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.3049 g	„	0.1039 g	Cr_2O_3 .
	0.9503 g	„	46.12 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
III	0.1986 g	„	0.0676 g	Cr_2O_3 .
	0.2680 g	„	13.04 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



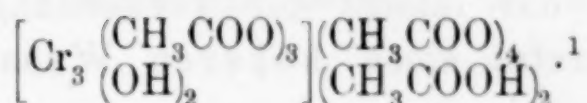
Ber.: Cr 23.25%; CH₃COO 57.05%.

Gef.: I Cr 23.17%; CH₃COO 58.5%.

II Cr 23.33%; CH₃COO 57.29%.

III Cr 23.31%; CH₃COO 57.44%.

4. Hexaacetat,



Man übergießt 3 g fein verriebenes, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde über Schwefelsäure getrocknetes, pyramidales Sesquiacetat in einem kleinen Kölbchen mit 12 ccm 100%iger Essigsäure (Kahlbaum) und schüttelt so lange um, bis alle violetten Teilchen verschwunden sind, was etwa $\frac{1}{2}$ Stunde dauert. Im Moment des Zusammentreffens von Eisessig und Sesquiacetat findet Lösung statt, aber sogleich scheidet sich ein hellolivgrüner Körper ab. Dieser stellt das Hexaacetat der Triacetatobase vor. Nach halbstündigem Stehen wird er abgesaugt, mit wenig 100%igem Eisessig gewaschen und auf Ton gestrichen. Man legt das Salz $\frac{1}{2}$ Stunde über Schwefelsäure und bringt es dann sofort in gut verschließbare Gläschen, da das Acetat stark nach Essigsäure riecht und somit an feuchter Luft schon Hydrolyse stattfindet.

Das Salz bildet kleine olivgrüne Oktaeder, die in heißem Wasser löslich sind. Diese stark sauer reagierende Lösung scheidet beim Erkalten wieder das bipyramidale Sesquiacetat ab. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwerlöslich, doch tritt beim Benetzen mit diesem gleich Violettfärbung ein. In Methyl- und Äthylalkohol löst sich das Salz leicht, und zwar mit violetter Farbe.

Da das Acetat sehr leicht Essigsäure verliert, wurde es sogleich nach seiner Darstellung analysiert.

Analysen.

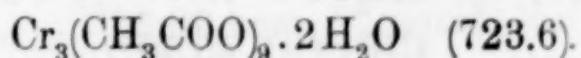
I 0.3320 g Substanz: 0.1042 g Cr₂O₃.

1.1478 g „ 70.36 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

0.3448 g „ 21.31 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II 0.2376 g „ 0.0747 g Cr₂O₃.

0.2551 g „ 15.19 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



¹ Über diese Formel vgl. oben S. 323 ff.

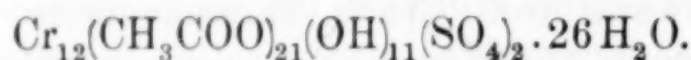
Ber.: Cr 21.61%; CH₃COO 73.41%.
 Gef.: I Cr 21.49%; CH₃COO 72.4%.
 CH₃COO 73.0%.
 II Cr 21.53%; CH₃COO 70.3%.

Analyse

eines Hexaacetats, das infolge der Verwendung von nicht ganz trockenem Sesquiacetat einen höheren Wassergehalt aufwies.

0.4983 g Substanz: 0.1465 g Cr₂O₃.
 0.4417 g „ 25.40 ccm 1/5-norm. NaOH.
 Gef.: Cr 20.13%; CH₃COO 67.9%.
 Verhältnis: Cr:CH₃COO = 3:8.93.

5. Sulfatacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase,

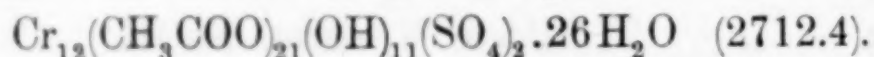


Die Darstellung ist bereits oben S. 361 unter 3. angegeben.

Die Farbe des Salzes ist schmutziggrün mit einem Stich ins Violette. Es bildet lange, flache, häufig zu Bündeln aggregierte Täfelchen, die dachförmig oder auch trichterförmig begrenzt sind. In Aceton ist das Salz unlöslich. Schon kaltes Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung des Triacetato-sesquiacetats, wobei die überstehende Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annimmt und mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische Chloroplatinat¹ der Hexaacetatobase liefert. Über die Konstitution der Doppelverbindung siehe oben S. 324.

Analyse.

0.3941 g Substanz: 104.6 ccm 1/20-norm. Na₂S₂O₃.
 0.9604 g „ 37.24 ccm 1/5-norm. NaOH.
 0.9993 g „ 38.52 ccm 1/5-norm. NaOH.
 1.2079 g „ 0.2164 g BaSO₄.

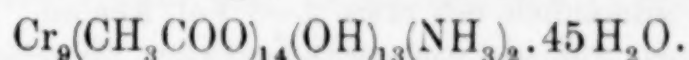


Ber.: Cr 23.06%; CH₃COO 45.70%; SO₄ 7.08%.
 Gef.: Cr 23.05%; CH₃COO 45.77%; SO₄ 7.37%.
 CH₃COO 45.50%.

¹ WEINLAND u. DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.

Zur Feststellung der Mengenverhältnisse der beiden Komponenten des Salzes übergossen wir 3 g mit 10 ccm kaltem Wasser und ließen unter häufigem Umschütteln stehen. Der nach einiger Zeit abgeschiedene violette Niederschlag wurde auf gewogenem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge betrug: 1.010 g, woraus hervorgeht, daß etwa die Hälfte des Salzes aus der violetten Komponente besteht, da hierfür 0.8304 g berechnet sind.

6. Ammoniakhaltiges Acetat der Triacetatobase,



Die Darstellung der Verbindung ist oben S. 360 unter 2. bereits beschrieben. Das Salz bildet sehr spitzige Bipyramiden und kann ohne Veränderung der Kristallform aus kaltem Äthylalkohol umkristallisiert werden. Trotz seines hohen Wassergehaltes ist es an der Luft ziemlich beständig. In kaltem Wasser ist es nur wenig leichter löslich, als das Triacetato-sesquiacetat, es löst sich jedoch reichlich in Methyl- und Äthylalkohol. Durch Behandlung der ammoniakhaltigen Verbindung mit kochendem Wasser werden die Ammoniakmoleküle eliminiert unter Bildung des ammoniakfreien bipyramidalen Sesquiacetats. Hinsichtlich der Farbe gleicht das ammoniakhaltige Salz vollkommen dem letzteren.

Über die mögliche Konstitution der Verbindung vgl. oben S. 324.

Analysen.

I. (nach dem Absaugen direkt auf Ton gestrichen).

0.2946 g Substanz: 0.0854 g Cr_2O_3 .

0.6753 g „ 20.03 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

0.6753 g „ 2.97 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.

II. (nach dem Absaugen direkt auf Ton gestrichen).

0.5208 g Substanz: 0.1518 g Cr_2O_3 .

0.9257 g „ 28.45 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

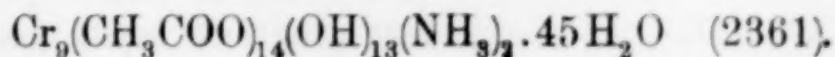
1.3140 g „ 5.94 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.

III. (aus kaltem 80%igem Alkohol umkristallisiert).

0.5389 g Substanz: 0.1559 g Cr_2O_3 .

2.1055 g „ 62.09 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

1.8448 g „ 7.38 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.:	Cr	19.87%	CH ₃ COO	35.00%	NH ₃	1.44%
Gef.:	I Cr	19.85%	CH ₃ COO	35.01%	NH ₃	1.50%
	II Cr	19.96%	CH ₃ COO	36.28%	NH ₃	1.54%
	III Cr	19.81%	CH ₃ COO	34.81%	NH ₃	1.36%

Anhang.

Das Hexaquochromiacetat, dessen Leitfähigkeit wir bestimmten (S. 310), stellten wir nach RECOURA, bzw. WERNER¹ aus Chromihydroxyd und Essigsäure dar und reinigten es folgendermaßen: 1 Volumen der sehr konzentrierten, wässerigen, filtrierten Lösung des Rohproduktes versetzten wir mit 1 Vol. Eisessig und allmählich mit etwa 2—3 Vol. Aceton. Hierbei schied sich das Acetat in schönen, dünnen, sechsseitigen Tafeln (Wachstumsanfängen) aus. Es wurde mit Aceton gewaschen, in dem es unlöslich ist, und über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet.

I.	0.4627 g	Substanz:	20.81 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II.	0.3862 g	„	17.02 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	0.4549 g	„	0.1020 g	Cr ₂ O ₃ .

[Cr(H ₂ O) ₆](CH ₃ COO) ₃	Ber.:	CH ₃ COO	52.50%	Cr	15.45%
(337.26).	Gef.:	I CH ₃ COO	53.09%		
		II CH ₃ COO	52.02%	Cr	15.35%

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3452.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 26. März 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1912.

Notiz über alkalische Zinkhydratlösungen.

Von

A. HANTZSCH.

In einer soeben erschienenen verdienstvollen Arbeit von O. KLEIN¹ wird nachgewiesen, daß das eigentümliche Verhalten alkalischer Zinkhydratlösungen in erster Linie auf die Existenz und Umwandlung chemisch verschiedener Modifikationen von Zinkhydroxyd zurückzuführen und daß kein Anzeichen für das Vorhandensein kolloidaler Lösungen von Zinkhydrat in Alkali vorhanden ist. Da aber durch gewisse Zitate aus meiner früheren Untersuchung, über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten² (wonach sich alkalisches Zinkhydrat fast wie eine Pseudolösung verhält und die Hauptmenge des Zinkhydrats in kolloidaler Form zu enthalten scheint“ der Anschein erweckt wird, als ob ich die Existenz von Zinkatlösungen bestritten und sie für wirkliche oder vollständige Pseudolösungen gehalten hätte, so möchte ich darauf hinweisen, daß durch die eben zitierten Sätze vor allem die von mir in genannter Arbeit bewiesene Tatsache charakterisiert werden sollte, daß Zinkhydrat im Vergleich mit den anderen alkalilöslichen Hydraten des Berylliums, Germaniums und Bleis die schwächste „Säure“ ist. Die Abwesenheit von Zinkaten in Lösung habe ich nirgends in Abrede gestellt. So ist die von O. KLEIN als Beleg für deren Existenz angeführte Arbeit von J. RUBENBAUER³ auf meine Initiative im Würzburger Laboratorium ausgeführt worden; so habe ich auch die Möglichkeit der Existenz der jetzt von O. KLEIN scharf nachgewiesenen verschiedenen Modifikationen des Zinkhydrats (l. c. S. 292) diskutiert, selbst Anzeichen für deren Vorhandensein entdeckt (l. c. S. 299) und derartige Modifikationen in meinem Schlußwort (S. 341) zwar bisweilen „auf die physikalischen Veränderungen der Oberflächen, manchmal aber auch auf die chemischen Veränderungen des Hydratzustandes zurückgeführt“.

¹ *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 157.² *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 289.³ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 331.

Jedenfalls habe ich die Existenz kolloidaler Lösungen von Zinkhydrat und Alkali nie für bewiesen, sondern nur für wahrscheinlich angesehen. Ich halte es aber auch jetzt noch für möglich, daß bei gewissen Fällungserscheinungen die Kolloidnatur des hydrolytisch erzeugten Metallhydrats eine Rolle spielen könnte. Ist doch gerade in der gleichzeitig erschienenen Arbeit von W. MECKLENBURG¹ die rein chemische Theorie zweier wohldefinierter Zinnsäuren durch eine kolloidchemische Theorie ersetzt worden. Derartige Ausscheidungsphänomene könnten also vielleicht doch teils chemischen, teils physikalischen Ursprungs sein, also teils Anhydrierungen, teils Koagulationen darstellen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 74, 207.

Leipzig, Chemisches Institut der Universität, März 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1912.

Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöczschen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten.

Von

M. DITTRICH und W. EITEL.

Mit 1 Figur im Text.

Die Bestimmung des Wassers in Mineralien und Gesteinen läßt sich auf direktem Wege in der Weise bewerkstelligen, daß man die feingepulverte Substanz entweder mit Benutzung eines Schiffchens aus Platin oder Porzellan in einem geraden Rohr aus Kaliglas oder für sich, auch mit einem Schmelzmittel zusammen, in einem kugelig erweiterten Rohre unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes erhitzt und das entweichende Wasser in gewogenen Absorptionsapparaten auffängt. Sind flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen vorhanden, so kann man dieselben durch eine in dem Kaliglasrohre zwischen Glaswollepfropfen gelagerte Schicht eines Gemisches von trockenem Bleioxyd und Bleisuperoxyd zurückhalten. Diese Methode gibt genaue Resultate, wenn die mit dem Bunsenbrenner erhaltene Temperatur genügt, um alles Wasser auszutreiben, da die Röhren kein höheres Erhitzen vertragen. Wenn jedoch schwer zersetzliche Mineralien oder Gesteine, welche solche enthalten, vorliegen, so reicht oft die mittels Bunsen- oder Teclubrenners erreichbare Temperatur nicht aus, um alles Wasser vollständig zu verjagen. Treibt man aber die Erhitzung zu weit, und glüht etwa mit dem Gebläse, so fällt das Rohr zusammen oder springt. Um in allen Silikaten, auch in den schwer zersetzlichen, das Wasser bestimmen zu können, mußte daher versucht werden, das Mineral zu zerlegen und so das Wasser quantitativ auszutreiben. Für diesen Zweck sind die Alkalikarbonate besonders geeignet, da sie in geschmolzenem Zustande auf alle Silikate zersetzend einwirken; sie schließen dieselben auf. Das Wasser wird dabei frei und kann in gewogenen Absorptionsvorrichtungen aufgefangen und so bestimmt werden. Ist von einer Substanz nur wenig vorhanden, so erweist es sich als besonders vorteilhaft, daß der Schmelzrückstand, welcher das Silikat in aufgeschlossenem Zustand enthält, noch direkt für den

gewöhnlichen analytischen Untersuchungsgang zu verwenden ist. Man kann in ihm noch die Kieselsäure, die Tonerde, das Eisenoxyd, den Kalk, die Magnesia, das Mangan usw. bestimmen. Auch bleibt in der Schmelze vorhandenes Chlor und Fluor zurück, welche bei der direkten Glühmethode durch besondere Vorrichtungen zurückgehalten werden müssen.

Für diesen Zweck hatte E. LUDWIG¹ angegeben, das Mineralpulver in einem ausgebauchten Platinrohr mit getrocknetem Kalium-Natriumkarbonat zu schmelzen und das dadurch ausgetriebene Wasser in Absorptionsapparaten aufzufangen. L. SIPÖCZ² änderte die Methode in der Weise ab, daß er statt der teuren Platinröhre eine solche aus glasiertem Porzellan verwendete und darin die Schmelze in einem mit Deckel verschließbaren Platinschiffchen vornahm. Auf diese Weise wird selbst bei äußerst schwer zersetzlichen Mineralien das gesamte Wasser ausgetrieben und gleichzeitig kann die Schmelze, was besonders bei geringen Substanzmengen wichtig ist, noch für die Bestimmung anderer Bestandteile, z. B. der Kieselsäure und der Basen in der üblichen Weise weiter verwendet werden.

Leider stellten sich der Ausführung der Methode mancherlei Schwierigkeiten in den Weg. Einmal verhindert die Undurchsichtigkeit des Porzellanrohres die Beobachtung des Schmelzvorganges und der Wasserabgabe; dann aber erweichen manchmal infolge der strahlenden Hitze die zum beiderseitigen Abschluß des Rohres dienenden Gummistopfen und geben dann sehr leicht Wasser ab, oder destillieren sogar zuweilen in das Absorptionsrohr hinüber. Ganz besonders sind aber die Eigenschaften des Schmelzmittels keine solchen, welche die Methode zu einer sicheren und leicht ausführbaren gestalten. Das Kalium-Natriumkarbonat ist sehr hygroskopisch; nach der eigentlichen Vortrocknung zieht es beim Mischen mit der Substanz, selbst bei sehr raschem Arbeiten, doch wieder Wasser an und es erscheint fraglich, ob dann durch eine nochmalige Trocknung auch wirklich alles so aufgenommene Wasser wieder vollständig zu verjagen ist. Man muß bei Schmelzen mit Natrium-Kaliumkarbonat stets durch blinde Versuche, d. h. ohne Silikatpulver, die Zunahme des Absorptionsrohres feststellen, welche bei dem eigentlichen Versuche jedesmal in Abzug zu bringen ist. Ein Umkippen des Platinschiff-

¹ E. LUDWIG, TSCHERM. Mineralog. Mitteilungen 1875, S. 211.

² L. SIPÖCZ, Sitzungsberichte der Wiener Akademie. Math.-naturw. Klasse. 1877, Abtlg. II, Bd. 76, S. 51—62.

chens oder ein Übersäumen der Schmelze kann ferner leicht zur Zerstörung des Rohres und zum Mißlingen der Bestimmung führen.

Trotz dieser Mängel blieb die Sipöczsche Methode jedoch diejenige, welche bei genügender Übung und relativer Einfachheit des Apparates¹ immerhin noch, besonders bei schwer zersetzlichen Mineralien die besten Resultate gab, und besonders dann nicht entbehrt werden konnte, wenn die Substanz infolge Mangels an Material noch weiter verwendet werden mußte.

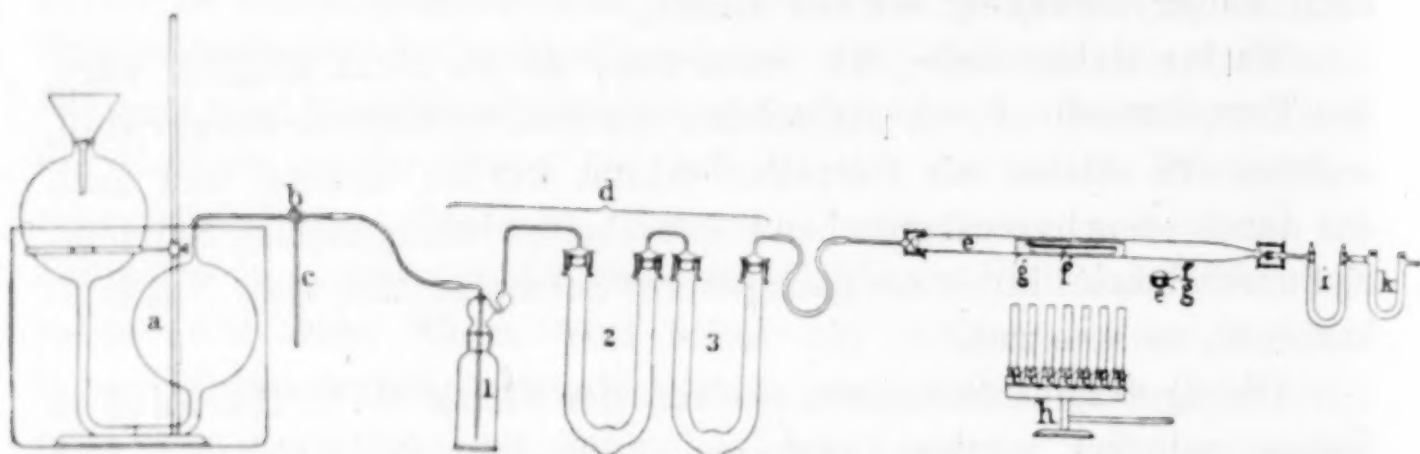
Es lag daher nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, das Porzellanrohr durch ein solches aus geschmolzenem Bergkristall, welches viel stärker als Porzellan erhitzt werden konnte, und auch das durch seine hygroskopischen Eigenschaften unangenehme Natrium-Kaliumkarbonat durch ein geeigneteres Schmelzmittel, etwa Natriumkarbonat, zu ersetzen.

Die Quarzglasröhren wie sie von der Firma W. C. Heraeus in Hanau geliefert werden, vertragen äußerst starke Erhitzung und schroffe Temperaturwechsel, ohne zu springen. Es wurde zunächst ein Rohr von 40 cm Länge, 20 mm Durchmesser und 0.5 mm Wandstärke verwendet. Als Verschuß der offenen Enden dienten anfangs vulkanisierte Kautschukstopfen, jedoch stellte sich bald heraus, daß diese bei starker Erhitzung des Rohres Feuchtigkeit abgaben; auch bot eine Kühlung der Rohrenden durch aufgelegte feuchte und immer wieder angefeuchtete Leinwandstückchen keinen Schutz dagegen. Die Wasserabgabe aus den Kautschukstopfen war sehr beträchtlich, stets mehr als 2 mg, so daß die Gummistopfen durch Schliffstücke ersetzt werden mußten. Dabei wurde zur Vermeidung unnötiger Schliffe das eine Ende des Rohres, an welcher der Absorptionsapparat saß, zu einer engen Röhre ausgezogen und das Absorptionsrohr auf die Quarzröhre aufgeschliffen, während die Zuleitungsröhre für die trockene Luft, anfänglich aus Kaliglas, an ihrem Ende den Durchmesser des Quarzrohres entsprechend erweitert in das Quarzrohr eingeschliffen war. Allein das Glas des letzteren

¹ Von F. A. Gooch, *Am. Chem. Journ.* 2 (1880), 247; *Chem. News* 42 (1880), 326 ist für den gleichen Zweck ein etwas komplizierter und sehr teurer Platinapparat angegeben, welcher in der Modifikation von W. F. HILLEBRANDT, *Analysis of silicate and carbonate rocks*. Washington 1910, p. 78; Deutsch von WILKE-DÖRFURT, S. 70, in dem chemischen Laboratorium der Geological survey der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika mit gutem Erfolge benutzt wird, sonst aber wegen seines hohen Preises wohl kaum allgemeine Verwendung gefunden hat.

Schliffstückes dehnte sich gewöhnlich infolge seines größeren Ausdehnungskoeffizienten so stark aus, daß es das umhüllende Quarzglas sprengte; es wurde deshalb auch dieses Schliffstück durch ein Quarzglasrohr ersetzt. Zur besseren Dichtung wurden alle Schliffteile mit wenig feinem Graphitpulver eingerieben.

Zur Befestigung der Schliffstücke an der Absorptionsröhre und dem Quarzglasrohr wurden Messingspiralfedern verwendet, welche



Verbesserter Apparat zur Bestimmung des Wassers in Silikaten nach
LUDWIG-SIPÖCZ. $\frac{1}{20}$ der natürlichen Größe.

a) Luftgasometer, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. b) Dreiweghahn. c) Luftzuführungsrohr (von der Pumpe). d) Trockenapparat: 1. Schwefelsäurewaschflasche; 2. u. 3. U-Röhren mit Glaswolle und Schwefelsäure gefüllt. e) Quarzglasrohr. f) Platin-Iridiumschißchen. g) Platinschutzhülle. h) Siebenfacher Bunsenbrenner. i) Wasserabsorptionsrohr, mit Schwefelsäure-Bimstein gefüllt. k) Chlorkalciumschutzrohr. l) Durchschnitt des Quarzglasrohres mit g Platinschutzhülle und f Platinschißchen.

durch an dem Rohr und den Schliffstücken angebrachte Haken gehalten wurden (siehe Figur). Die Länge des für die definitiven Versuche benutzten Rohres betrug 45 cm bei 22 mm Breite und 0.5 mm Wandstärke; das sich daran anschließende engere Rohr war 8 cm lang. Der Preis einer derartigen Röhre beträgt ca. 60 Mark. Die Erhitzung der Röhre geschah anfangs auf einem 30 cm langen Verbrennungsofen mit einem aus 7 Bunsenbrennern bestehenden Reihenbrenner, dessen Hitze schließlich durch ein 6faches Gebläse verstärkt werden konnte; später wurde mit sehr gutem Erfolg ein elektrisch heizbarer Röhrenofen verwendet (s. u.).

Zur Aufnahme der Substanz und des Schmelzmittels wurde, wie dies bereits SIPÖCZ getan hatte, ein Platinschißchen mit übergreifendem Deckel von 12 cm Länge verwendet. Zum Schutze gegen Überfließen der Schmelze oder Umkippen des Schißeckens wurde dasselbe auf Rat von Herrn Dr. HAAGN von der Firma W. C.

Heraeus mit einer an dem Quarzrohr innen anliegenden Hülle aus dünnem Platinblech umgeben, welche durch angelötete Versteifungen aus Platiniridiumdraht gegen Verbiegungen gut geschützt war.

Da sich bei öfterem Gebrauch namentlich das Schiffchen stark verbog, wurden später Schiffchen und Hülle aus Platin-Iridium gemacht (Gewicht etwa 42 g), was sich als sehr vorteilhaft erwies.

An Stelle des hygroskopischen Natrium-Kaliumkarbonats wurde ferner reines Natriumkarbonat verwendet; dasselbe läßt sich leicht wasserfrei erhalten und nimmt auch beim Liegen kaum Feuchtigkeit aus der Luft auf. Aus diesem Grunde wird es ja auch als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie verwendet. Es besitzt einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als das Natrium-Kaliumkarbonat und wirkt infolgedessen viel energischer aufschließend ein. Das für die Versuche verwendete Natriumkarbonat wurde entsprechend den Vorschriften von PAUL¹ und LUNGE² in einem Platintiegel im Luftbad (Nickelbecher nach JANNASCH, welcher mit Asbest überdeckt war) 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stunden auf 270—300° erhitzt. Die so präparierte Soda gab bei „blinden“ Wasserbestimmungen auch bei Verwendung von 6 g stets recht gute Resultate, die Zunahme des Absorptionsrohres betrug fast regelmäßig nur 0.6 mg, auch konnte man sie ruhig an der Luft einige Minuten stehen lassen, ohne eine wesentliche Zunahme zu erhalten; bei einer gründlichen Durchmischung des Mineralpulvers mit der Aufschlußsoda brauchte daher auf diese Zunahme keine Rücksicht genommen zu werden.

Die größte Schwierigkeit, welche sich der Ausführung der Methode entgegenstellte, lag in der genügenden Vortrocknung des Luftstromes, welcher den Apparat durchstreicht. Anfangs wurde ein Trockenapparat aus zwei langen, mit Chlorcalcium beschickten U-Röhren und einer Schwefelsäure-Waschflasche benutzt, an denen alle Verbindungen durch Glasröhren mit Kautschukstopfen hergestellt waren. Da dieser Apparat jedoch nicht vollkommen trockene Luft lieferte, trat an seine Stelle ein solcher, in welchem nur noch Schwefelsäure zur Trocknung verwendet wurde und dessen Glasteile untereinander durch Schliffstücke mit Metallfedern in Verbindung standen. Die beiden U-Rohre wurden mit Glaswolle beschickt, welche mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt war; das Einleitungsrohr der Waschflasche war zu einer kapillaren Spitze ausgezogen,

¹ TH. PAUL, Die chemischen Untersuchungsmethoden des Deutschen Arzneibuches. Tübingen 1902, S. 35.

² G. LUNGE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1904, 232.

um dadurch die Luft in möglichst feinen Blasen durch die Säure treten zu lassen. Das Ganze war auf ein Holzstativ montiert; in der Figur ist der Trockenapparat auseinandergezogen gezeichnet.

Zur Erzeugung des Luftstromes hatte anfangs ein Aspirator gedient (3 Literflasche mit einem am Boden derselben angebrachten Tubus zum Abfluß des Wassers), der aber späterhin, zum Teil auch wegen der Ungleichmäßigkeit seiner Wirkung, durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Luftgasometer ersetzt wurde, um auf diese Weise gleichzeitig auch noch die Luft vorzutrocknen. Der Gasometer bestand aus zwei Kugeln von ca. 3 l Inhalt, welche durch ein weites Rohr miteinander in Verbindung standen, und von denen die eine etwas oberhalb der anderen gelagert war. An der tieferen Kugel war ein seitliches Ansatzrohr mit einem Dreiweghahn angeschmolzen, welches die Verbindung mit dem obengenannten Trockenapparate bzw. mit der Luftzuführung herstellte. Der Apparat war auf Ringen, mit Ausschnitten und Gummiunterlagen, auf einem Stativ montiert, welches der Vorsicht wegen noch in einem großen emaillierten Topfe stand. Nach Füllung der unteren Kugel mit ca. 5 kg konzentrierter reiner Schwefelsäure wurde mit Hilfe einer Fahrradluftpumpe in die untere Kugel Luft eingepreßt, welche noch durch ein vorgeschaltetes, längeres, mit Ätzkalistücken beschicktes U-Rohr geleitet und dadurch auch von Kohlensäure befreit wurde. Durch das Einpressen¹ der Luft stieg die Säure in die höher gelegene Kugel und die in der unteren Kugel ziemlich komprimierte Luft wurde, besonders bei längerem Stehenlassen über der Säure, intensiv vorgetrocknet; die vollständige Trocknung versah dann der oben erwähnte Trockenapparat. Die Verbindung des Trockenapparates mit dem Schwefelsäuregasometer einerseits und dem Quarzglasrohr anderseits wurde durch dickwandige Gummischläuche hergestellt und beide Apparate vor der strahlenden Hitze durch Asbestschirme geschützt. Zur genauen Regelung der Geschwindigkeit des Luftstromes dienten eingeschaltete Schraubenquetschhähne. Die Anordnung des ganzen Apparates ist aus der beigegebenen Figur ersichtlich.

Die Ausführung einer Wasserbestimmung nach der so abgeänderten LUDWIG-SIPÖCZschen Methode gestaltet sich nun folgender-

¹ Ein in die Öffnung der oberen Kugel eingesetzter größerer Trichter schützt gegen Überspritzen der Säure, wenn einmal die Luft zu heftig eingepreßt wurde.

maßen: Zunächst wird die für etwa zwei Bestimmungen ausreichende Menge des zum Aufschluß dienenden Natriumkarbonats, ca. 12 g, im Platintiegel auf dem Nickelluftbad bei 270—300° 3 Stunden lang getrocknet. Währenddessen füllt man mittels der Pumpe das Schwefelsäuregasometer mit Luft und läßt dieselbe in Berührung mit der Säure stehen; sodann wird das Quarzglasrohr¹ unter Durchleiten eines mäßig starken Luftstromes mit kleinen Flammen zum Vortrocknen erhitzt und schließlich unter weiterem Durchleiten von Luft nach Abstellen der Flammen und Verschuß mit einem Chlorcalcium-Schutzrohr etwas abkühlen gelassen. Wenn das Natriumkarbonat trocken ist, wiegt man die Substanz im Wägegglas ab, gibt sie in einen Porzellantiegel und vermischt sie dort gründlich mit 2—2½ g Soda unter Umrühren mit einem Platinspatel oder Glasstäbchen. Alsdann verteilt man das Gemisch auf dem Boden des vorher ausgeglühten Platinschiffchens, spült mit wenig Soda den Porzellantiegel nach und gibt dann alles auf das Gemisch im Schiffchen. Oben auf die Mischung schüttet man noch 1—2 g Soda, so daß im ganzen etwa auf 1 g Substanz 5½—6 g Natriumkarbonat kommen. Das so beschickte Schiffchen wird mit dem Deckel verschlossen in die Platinhülse eingeführt und mit dieser in die Mitte der Röhre eingeschoben. Nach Verschuß des Rohres und Ansetzen des Absorptions- und Schutzrohres wird die Stelle mit dem Schiffchen zunächst mit dem 7fachen Reihenbrenner ½ Stunde lang unter Durchleiten eines langsamen Luftstromes erhitzt und gleichzeitig die Chamottekacheln des Ofens zum Zusammenhalten der Hitze aufgelegt. Das schon bei dieser Temperatur ausgetriebene Wasser setzt sich zuerst in dem ausgezogenen Ende des Rohres an, von wo es sich, wie auch von der Schliffstelle mit einer heißen Kachel in das Absorptionsrohr leicht übertreiben läßt. Nach einer halben Stunde, wenn alles in voller Rotglut ist, wird, während die Bunsenbrenner weiterbrennen, noch etwa 5—10 Minuten die Stelle mit dem Schiffchen mit dem oben beschriebenen 6fachen Gebläsebrenner so stark wie möglich erhitzt. Dann werden Gebläse und Bunsenflammen ausgelöscht und das Rohr durch Gegenblasen von Luft abkühlen gelassen, wobei der Strom der durchgeleiteten Luft etwas verstärkt werden muß, um ein Rückwärtsströmen der sich abkühlenden Luft

¹ Zur Vermeidung des Entglasens des Rohres ist es empfehlenswert, dasselbe vor jedesmaligem Gebrauche mit einem mit Alkohol befeuchteten Tuch abzureiben und dann die zu erhitzende Stelle nicht mehr mit den Händen zu berühren.

zu vermeiden. Auch müssen sofort die Metallfedern an der Schliffstelle am Absorptionsrohr entfernt und dieses leicht gelockert werden, damit das stark ausgedehnte Glas sich beim Abkühlen nicht über dem Quarzglas zusammenzieht und dadurch sich festsetzt. Nachdem alles erkaltet ist, wird das Absorptionsrohr abgenommen und nach einiger Zeit zur Wägung gebracht. Die in dem Platinschiffchen verbliebene Aufschlußschmelze war stets gut durchgeschmolzen und leicht löslich in Salzsäure. Ein Übertreten der Schmelze aus dem Schiffchen auf die Platinblechhülse war nur in Ausnahmefällen zu beobachten; nur fand es sich öfters, daß kleine Teile der Schmelze an den Deckel des Schiffchens gespritzt waren.

Wenn alles gut vorbereitet ist, lassen sich nach dieser Methode in einem Vormittag bequem zwei Bestimmungen ausführen.

Die Erhitzung des Quarzglasrohres kann mit großem Vorteil mittels eines elektrisch heizbaren Widerstandsofens von 30 mm Röhrendurchmesser von Heraeus, Hanau, geschehen.

Die Beschickung des Schiffchens und der Quarzröhre erfolgt wie früher beschrieben. Man schaltet anfangs den vollen Widerstand ein und erreicht dadurch in etwa 20 Minuten eine Temperatur von 850—900°; dabei sintert die Soda mit dem Gesteinspulver zusammen. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde geht man etwa 10—15 Minuten auf 1000—1050°; bei dieser Temperatur schmilzt die Soda vollständig und der Aufschluß der Substanz erfolgt.

Bei Anwendung eines derartigen Ofens werden die ziemlich teuren Quarzglasröhren wesentlich mehr geschont als beim Gasgebläse.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmten, wie die unten aufgeführten Zahlen zeigen, sehr gut untereinander überein.

Substanz	Analysen.		
	Gewicht der Substanz in g	Erhaltenes Wasser in g	in %
Epidot (Sulzbachthal)	1.0150	0.0214	2.11
	1.0525	0.0217	2.06
	1.0781	0.0213	1.93
	1.0137	0.0207	2.04
	1.0578	0.0202	1.91
	0.9669	0.0212	2.14
Turmalin (Brasilien)	0.9971	0.0322	3.23
	0.9297	0.0296	3.19
Turmalin (Andreasberg)	0.9961	0.0291	2.92
	1.0138	0.0296	2.92

Substanz	Gewicht der Substanz in g	Erhaltenes Wasser	
		in g	in ‰
Prehnit	0.9230	0.0451	4.89
	0.9338	0.0455	4.87
Aktinolith	1.0257	0.0242	2.36
	1.0142	0.0231	2.28
Serpentin	0.6911	0.0833	12.05
	0.6671	0.0809	12.13
	0.6969	0.0838	12.02
Vesuvian	1.0391	0.0229	2.21
	0.9845	0.0220	2.24
Kaolin (Zettlitz)	0.4350	0.0591	13.59
	0.4328	0.0597	13.80
Muskovit (Sibirien)	0.7861	0.0489	6.22
	0.9918	0.0643	6.48
Topas (Minas Geraes)	0.9813	0.0255	2.60
	0.9875	0.0262	2.65
	1.0149	0.0268	2.64

Wie bereits anfangs erwähnt, gestattet die Sipöczsche Methode das gesamte in Silikaten vorhandene Wasser, auch das äußerst festgebundene durch den Schmelzvorgang auszutreiben. Es kann daher, besonders da nach den oben angegebenen Abänderungen äußerst genaue und zuverlässige Resultate erhalten werden, diese Methode ein Prüfstein für alle anderen Wasserbestimmungsmethoden sein, und, sie dürfte sich gleichzeitig auch für die Ermittlung der Konstitution mancher Mineralien als sehr wichtig erweisen.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1912.

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit „Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker“ von G. A. RANKIN und F. E. WRIGHT, Z. anorg. Chem., Bd. 75, Heft 1, S. 63.

Im Titel anstatt „Nebst optischen Untersuchungen“ soll heißen „nebst optischen Untersuchungen und mikroskopischer Prüfung“.

S. 64 in Tab. 1 Z. 3 dieser Tabelle anstatt „L.V.“ soll heißen „L. G.“

S. 64, Z. 6 von unten anstatt „bei bestimmten Temperaturen“ soll heißen „bei bestimmter Temperatur“.

S. 65, Z. 14 von unten anstatt „L.V.“ soll heißen „L. G.“

S. 66, Z. 4—6 von oben die Stelle „Da diese Wärmetönung . . . über die Natur des untersuchten Gemisches“ soll heißen „Die Temperatur, wo diese Wärmetönung sich bemerkbar macht, ist fast ausschließlich von äußeren Umständen bedingt und ist demnach kein Fixpunkt; infolgedessen kann das Auftreten einer solchen Wärmetönung keinen Beweis über die Natur des untersuchten Gemisches liefern“.

S. 66, Z. 15 von unten anstatt „bei dieser Temperatur“ soll heißen „bis jedenfalls zu 1500°“.

S. 67, Z. 7—10 von oben die Stelle „Weder das Gemisch $8\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ beschrieben abweicht“ soll heißen „Weder das Gemisch $8\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ noch irgend eine in der Nähe liegende Zusammensetzung zeigt eine Phase, die nicht mit einer der schon in unserer früheren Arbeit über das ternäre System Kalk-Tonerde-Kieselsäure beschriebenen Phasen identisch ist“.

In meiner Mitteilung: FELIX FRAENCKEL, Z. anorg. Chem., Bd. 55, S. 223, „Über die Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate“ ist folgende Verbesserung anzubringen:

Auf S. 226 muß es in Zeile 1 und 2 von oben heißen: „meine Zusammensetzung ist 14.92 g wasserfreies Ferrosulfat und 100 g Wasser“. Herr Prof. KREMANN war so freundlich mich auf dieses Versehen aufmerksam zu machen, das übrigens auch aus den Angaben der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Register für die Bände 73–75.

Autorenregister.

- Abel, E.** 74, 395. Über das Verhalten von Jod zu Thiosulfat und Tetrathionat in alkalischer Lösung.
- Aschan, Ossian** 74, 55. Über die Ausnützbarkeit des Kaligehaltes in den „Rapakivi-“ und den Pegmatitgraniten.
- Bachmann, Wilhelm** 73, 125. Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardioid-Ultramikroskops. — 75, 189. Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure (m. R. Zsigmondy, E. F. Stevenson).
- Bahr, F.** 73, 101. Thermische Bildung von Kaliummanganat aus Braunstein und Kaliumhydroxyd (m. O. Sackur).
- Bassett jun., Henry** 73, 75. Einwirkung von Metalloxyden auf Phosphoroxychlorid allein u. in Gegenwart von gewissen organischen Verbindungen (m. H. St. Taylor).
- Baumann, Paul** 74, 315. Brauchbarkeit der Quecksilberkathode, im besonderen zur elektroanalytischen Trennung von Metallen.
- Baxter, Gregory Paul** 74, 365. Revision des Atomgewichtes von Phosphor. II. Analyse von Phosphortribromid (m. Ch. J. Moore, A. C. Boylston).
- Beckmann, E.** 74, 291. Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel (m. K. Haring, R. Hanslian, J. v. Bosse). — 74, 297. Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen -35.7° bis -82.9° (m. W. Weber).
- Berwerth, Friedr.** 75, 145. Die natürliche und künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der „Neumannschen Linien“ im erhitzten Kamazit (m. G. Tammann).
- Biesalski, E.** 74, 384. Über Pentacyanohydrazinoferosaures Natrium (m. O. Hauser).
- Bleyer, B.** 75, 285. Über Berylliumarseniate (m. B. Müller).
- Blumenthal, Philipp L.** 73, 385. Erkennung einiger Elemente mit unlöslichen Sulfaten: Barium, Strontium, (Calcium) u. Blei (m. Ph. E. Browning).
- Bosse, I. von** 74, 291. Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel (m. E. Beckmann).
- Bosworth, Rowland S.** 74, 1. Auflösungsgeschwindigkeiten einiger Metalle in Jodlösungen und ihre Beziehung zur Diffusionstheorie (m. R. G. van Name).
- Boylston, Arthur Clarence** 74, 365. Revision des Atomgewichtes von Phosphor. II. Analyse von Phosphortribromid.
- Browning, Ph. E.** 73, 385. Erkennung einiger Elemente m. unlöslichen Sulfaten: Barium, Strontium, (Calcium) u. Blei (m. Ph. L. Blumenthal). — 74, 86. Verfahren z. Auffindung von Silikaten, Fluoriden u. Silikofluoriden.
- Brun, Albert** 75, 68. Verhalten des Spodumens beim Erhitzen.
- Büttner, Ernst** 75, 293. Über grüne und violette komplexe Chromiacetate (m. R. F. Weinland).
- Copaux, Hippolyte** 74, 351. Die Konstitution der Metawolframate.
- D'Ans, J.** 73, 325. Über Derivate des Hydroperoxyds (m. W. Friederich).
- Dey, Biman Bihary** 74, 52. Nachweis v. Salpersäure neben überschüssiger salpetriger Säure (m. H. K. Sen).
- Dittrich, M.** 74, 21. Über die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikatgesteinen (m. A. Leonhard).

- Dittrich, M. 75, 373. Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöczschen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten (m. W. Eitel).
- Doornbosch, H. J. 75, 261. Die Jodide der Elemente aus der Stickstoffgruppe (m. F. M. Jaeger).
- Ebler, E. 73, 1. Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide (m. M. Fellner).
- Eitel, W. 75, 373. Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöczschen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten (m. W. Dittrich).
- Endell, Kurd 74, 33. Die Schmelztemperatur des Spodumen (m. R. Rieke).
- Fedotieff, P. P. 73, 173. Ein besonderer Fall des heterogenen Gleichgewichts.
- Fellner, M. 73, 1. Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide (m. E. Ebler).
- Fischer, Franz 75, 1. Untersuchungen im elektrischen Druckofen (m. H. Ploetze).
- Friedrich, W. 73, 325. Über Derivate des Hydroperoxyds (m. J. D'Ans).
- Fritzmann, E. 73, 239. Über Komplexverbindungen des Platins mit organischen Seleniden. I.
- Galecki, Antoni 74, 174. Koagulationsstudien am Goldhydrosol.
- Gewecke, Julius 75, 272. Über die Thallisalze der Halogensauerstoffsäuren.
- Ginsberg, A. S. 73, 277. Einige künstliche Alumosilikate vom Typus $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.
- Grossmann, Hermann 73, 48. Über einige Verbindungen von organischen Salzen zweiwertigen Metalle mit Ammoniak, Pyridin und Phenylhydrazin (m. G. Jäger).
- Hanslian, R. 74, 291. Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel (m. E. Beckmann).
- Hantzsch, A. 73, 304. Über rotes und blaues Kobaltohydrat.
- 73, 309. Über Rhodankobaltverbindungen, ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze (m. Y. Shibata).
- 75, 371. Notiz über alkalische Zinkhydratlösungen.
- Haring, K. 74, 291. Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel (m. E. Beckmann).
- Hauser, O. 74, 384. Über Pentacyanohydrazinoferrosaures Natrium (m. E. Biesalski).
- Heffner, B. 74, 79. Über die chemische Konstitution der Titaneisenerze (m. W. Manchot).
- Herz, W. 73, 274. Löslichkeit von Alkalimetallsalzen in den dazu gehörigen Säuren.
- Humbert, Maurice 73, 223. Verbindungen, welche Vanadinsäure und selenige Säure enthalten (m. W. Prandtl).
- Jaeger, F. M. 75, 241. Die binären Systeme aus Tellur und Schwefel und aus Tellur und Jod (m. J. B. Menke).
- 75, 261. Die Jodide der Elemente aus der Stickstoffgruppe (m. H. J. Doornbosch).
- Jäger, Gustav 73, 48. Über einige Verbindungen von organischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Ammoniak, Pyridin und Phenylhydrazin (m. H. Grossmann).
- Jänecke, Ernst 73, 200. Konstitution der Portlandzementklinker.
- 74, 428. Konstitution der Portlandzementklinker (Nachtrag).
- Klein, Oskar 74, 157. Die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien.
- Kurnakow, N. S. 74, 89. Der einfachste Fall eines Härtediagramms (m. J. B. Wrzesnewsky).
- Leonhard, A. 74, 21. Über die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikatgesteinen (m. M. Dittrich).
- Leubner, A. 74, 389. Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in Natriumsulfitlösungen (m. R. Luther).
- Luther, R. 74, 389. Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in Natriumsulfitlösungen (m. A. Leubner).
- Mäkinen, Eero 74, 74. Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschließen mittels Chlorcalcium.

- Manchot, W.** 74, 79. Über die chemische Konstitution der Titaneisenerze.
- Mannessier, Anna** 73, 259. Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel (m. G. Oddo).
- Mc Phail Smith, George** 74, 172. Über das an Quecksilber reichste Lithiumamalgam.
- Meeklenburg, Werner** 74, 207. Zur Isomerie der Zinnsäuren. II.
- Menke, J. B.** 75, 241. Die binären Systeme aus Tellur und Schwefel und aus Tellur und Jod (m. F. M. Jaeger).
- Mixter, W. G.** 74, 122. Bildungswärme von Titan-2-oxyd.
- Moore, Charles James** 74, 365. Revision des Atomgewichtes von Phosphor. II. Analyse von Phosphortribromid (m. G. P. Baxter, A. C. Boylston).
- Müller, Br.** 75, 285. Über Berylliumarseniate (m. B. Bleyer).
- Mulert, Otto** 75, 198. Thermochemie der Kieselsäure u. der Silikate.
- Mylius, F.** 74, 407. Reinheitsgrade von Metallen des Handels.
- van Name, R. G.** 74, 1. Auflösungsgeschwindigkeiten einiger Metalle in Jodlösungen u. ihre Beziehung zur Diffusionstheorie (m. R. S. Bosworth).
- Niggli, Paul** 75, 161. Die Gasmineralisatoren im Magma.
- Oddo, Giuseppe** 73, 259. Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel (m. A. Mannessier).
- Peters, Charles A.** 74, 127. Elektrolyse v. Natriumchlorid m. Quecksilberkathode.
- 74, 170. Reaktionen in einem System von Nickel oder Platin, Quecksilber und Natriumchlorid.
- Ploetze, Hans** 75, 1. Untersuchungen im elektrischen Druckofen (m. F. Fischer).
- Prandtl, Wilhelm** 73, 223. Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten.
- Rankin, G. A.** 75, 63. Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker. Über die hypothetische Verbindung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (m. F. E. Wright).
- Raydt, U.** 75, 58. Gold-Silberlegierungen.
- Rieke, R.** 74, 33. Die Schmelztemperatur des Spodumen (m. K. Endell).
- Riesenfeld, E. H.** 74, 48. Katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Bichromate.
- van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk, G. L. C. M.** 74, 152. Zustandsdiagramm der Kalium-Natriumlegierungen.
- Rosenheim, Arthur** 75, 141. Die Konstitution der Metawolframate.
- Rudorf, G.** 75, 160. Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur.
- Ruppin, Ernst** 75, 69. Hydrographisch-chemische Methoden.
- Sackur, O.** 73, 101. Thermische Bildung von Kaliummanganat aus Braunstein u. Kaliumhydroxyd (m. F. Bahr).
- Sander, W.** 75, 97. Die Legierungen des Palladiums mit Antimon.
- Seddig, M.** 73, 360. Messung der Temperaturabhängigkeit der Brown-Zsigmondischen Bewegung.
- Sen, Hemendra Kumar** 74, 52. Nachweis von Salpetersäure neben überschüssiger salpetriger Säure (m. B. B. Dey).
- Shibata, Yuji** 73, 309. Über Rhodankobaltverbindungen, ein Beitrag zur Ursache des Farbwechsels der Kobaltsalze (m. A. Hantzsch).
- Smolensky, S.** 73, 293. Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten.
- Stein, A.** 73, 270. Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur.
- Stevenson, E. F.** 75, 189. Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure (m. R. Zsigmondy, W. Bachmann).
- Strömholm, D.** 75, 277. Chromate und Quecksilberchlorid.
- Tammann, G.** 75, 145. Die natürliche und künstliche Brandzone der Meteor-eisen und das Verhalten der „Neumannschen Linien“ im erhitzten Kamazit (m. F. Berwerth).
- Taylor, Hugh Stott** 73, 75. Einwirkung von Metalloxyden auf Phosphoroxychlorid allein u. in Gegenwart von gewissen organischen Verbindungen (m. H. Bassett jun.).

- Urasow, G. G. 73, 31. Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung der festen Phase. Leitfähigkeit u. Härte der Magnesium-Cadmiumlegierungen.
- Vogel, Rudolf 75, 41. Cer-Aluminiumlegierungen.
- Walden, P. 74, 310. Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel.
- Weber, W. 74, 297. Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen -35.7° bis -82.9° (m. E. Beckmann).
- Wegener, Alfred 75, 107. Die Erforschung der obersten Atmosphärenschichten.
- Wegscheider, Rud. 73, 256. Notiz über die Hydrate des Natriumkarbonats.
- Weinland, R. F. 75, 293. Über grüne und violette komplexe Chromiacetate (m. E. Büttner).
- Wilke-Dörfurt, Ernst 75, 132. Über ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Rubidium neben viel Kalium.
- Wintgen, Robert 74, 281. Leitfähigkeit und Ionenkonzentration in Gemischen von Molybdänsäure mit organischen Säuren.
- Wright, F. E. 75, 63. Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker. Über die hypothetische Verbindung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (m. G. A. Rankin).
- Wrzesnewsky, J. B. 74, 89. Der einfachste Fall eines Härteogrammes (m. N. S. Kurnakow).
- 74, 95. Schmelzbarkeit u. Fließdruck isomorpher Salzgemische.
- Zsigmondy, R. 75, 189. Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure (m. W. Bachmann, E. F. Stevenson).

Sachregister.

A.

- Abkühlungslinie** v. Anorthit-Nepheliningemischen. A. S. Ginsberg 73, 277.
— v. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gemischen. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
— v. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gemischen. E. Jänecke 73, 200.
- Absorptionsspektrum** s. Spektralanalyse.
- Acetanilid.** Mol.-Gew. in Essigsäure. E. Beckmann, R. Hanslian 74, 291.
- Acetate** d. Chroms (Cr^{III}) komplexe, grüne u. violette. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 293.
- Aceton.** Einw. a. Metalloxyd-Phosphoroxychloridverbb. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Acetylchlorid.** Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. Bldg. v. Per-Essigsäure u. Diacetylperoxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 355.
- Adsorption** v. Phosphorsäure durch Zinnsäuren. W. Mecklenburg 74, 215.
— v. radioaktiven Substanzen durch Kolloide. E. Ebler, M. Fellner 73, 1.
- Äpfelsäure.** Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 286.
- Äthylacetat.** Einw. a. Metalloxyd-Phosphoroxychloridverbb. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Äthyläther.** Reinigung. P. Baumann 74, 315.
- Äthyltrichloracetat.** Einw. a. d. Reakt. zw. CaO u. POCl_3 . H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Affinitätskonstante** d. Molybdänsäure. Gem. m. org. Säuren in Lössg., berechnet a. d. Leitvermögen u. d. Verseifungsgeschwindigkeit. R. Wintgen 74, 289.
- Agar-Agar.** Gallerte. Untersuchung d. Struktur m. d. Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 125.
- Alit.** Bestandteil d. Portlandzementes ($8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). E. Jänecke 73, 200; 74, 428.
- Alkalimetallsalze.** Lösl. in den dazu gehörenden Säuren. W. Herz 73, 274.
- Alkoholgel** d. Kieselsäure, Dampfdruckisothermen u. App. zur Best. derselben. R. Zsigmondy, W. Bachmann, E. F. Stevenson 75, 189.
- Aluminium.** Legg. m. Cer; Schmelzdiagramm, Kleingefüge. R. Vogel 75, 41.
— Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
- 2-Aluminium-1-Calcium-6-silikat** (Heulandit). Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
— s. auch Calcium-Kieselsäurealuminat.
- Aluminiumfluorid.** Leitverm. elektr. d. Lsgg. O. Mulert 75, 198.
- Aluminiumhydroxyd.** Lösungswärme in HF. O. Mulert 75, 198.
- 2-Aluminium-2-Kalium-4-silikat** (Leucit). Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
- 2-Aluminium-2-Kalium-6-silikat** (Orthoklas). Bildungswärme. O. Mulert 75, 198.
- 2-Aluminium-2-Natrium-3-silikat** (Natrolith). Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
- 2-Aluminium-2-Natrium-4-silikat** (Analcim). Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Einw. a. POCl_3 . H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
— Gleichgew., het. im Syst. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Portlandzement). E. Jänecke 73, 200.
— Gleichgew. het. im Syst.: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Portlandzementklinker). G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
— Wärmetönung d. Verb. m. Kieselsäure. O. Mulert 75, 198.

Alumosilikate s. Kieselsäurealuminat.

Amelsensäure. Salze zweiwertiger Metalle. Verbb. m. Ammoniak, Pyridin, Phenylhydrazin. H. Grossmann, G. Jäger 73, 49.

Ammoniak. Verbb. m. d. organischen Salzen zweiwertiger Metalle. H. Grossmann 73, 48.

Ammoniak, flüssiges. Einw. a. Metalloxyd-Phosphoroxchloridverbb. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.

Ammonium-Beryllium (i. Doppelsalzen) s. Beryllium-Ammonium.

4-Ammonium-2-chlorid-2chromat-4-Quecksilberchlorid-2-Hydrat (Hg^{II}). D. Strömholm 75, 281.

Ammonium-2chromat-1-Quecksilberchlorid (Hg^{II}). D. Strömholm 75, 280.

Ammoniumrhodanid. Smp., Uwpp., Fließdruck, d. Gemische mit Kaliumrhodanid u. Sulfoharnstoff. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

Analeim. Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.

Analyse. Alkalien, Best. i. Silikaten durch Aufschließen mit Calciumchlorid. E. Mäkinen 74, 74.

— Barium, Strontium, Calcium, Blei, Nachweis im Analysengang. Ph. E. Browning, Ph. L. Blumenthal 73, 385.

— Cadmium. Untersuch. d. Metalles auf Reinheit. F. Mylius 74, 415.

— Eisen-1-oxyd (Fe^{II}) Best. in Silikatgesteinen. Einfl. d. Titan-2-oxyd-Gehaltes. M. Dittrich, A. Leonhard 74, 21.

— von Graniten, finnländischen und ihrer Zersetzungsprodukte „Rapakivi“. O. Aschan 74, 59.

— Salpetersäure, Nachw. neben salpetriger Säure. H. K. Sen, B. B. Dey 74, 52.

— Sauerstoff. Best. i. d. Alkali-per-oxiden. F. Fischer, H. Plaetze 75, 34.

— Silikate, Silikofluoride, Fluoride, Nachweis. Ph. E. Browning 74, 86.

— v. Sulfomonopersäure u. Per-Schwefelsäure. J. D'Ans, W. Friedrich 73, 347.

— Titaneisenerze, Konstitut. W. Manchot, B. Heffner 74, 82.

— Wasser, Best. i. Silikaten. M. Dittrich, W. Eitel 75, 373.

— Wasser d. Meeres, Untersuchungsmethoden. E. Ruppin 75, 69.

— Zink. Unters. d. Metalles auf Reinheit. F. Mylius 74, 412.

— Zinn. Unters. d. Metalles auf Reinheit 74, 417.

Anode v. Silber; Anwdg. z. quant. Best. v. Cl durch Elektrolyse. Ch. A. Peters 74, 127.

Anorthit. Smp. A. S. Ginsberg 73, 277.

Antimon. Legg. m. Palladium; Schmelzdiagramm, Kleingefüge. W. Sander, 75, 97.

— Schmelzdiagramm d. Gemische u. Verbb. m. Jod. F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.

— Treng. v. Kupfer u. Wismut durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode. B. Baumann 74, 315.

Antimon-3-jodid. Schmelzdiagramm d. Gemische m. seinen Kompp. sowie m. AsJ_3 u. PJ_3 . F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.

Apparat z. Best. v. Dampfspannungsisothermen des Gels d. Kieselsäure. R. Zsigmondy, W. Bachmann, C. F. Stevenson 75, 189.

— z. Best. v. Gasen i. Meerwasser. E. Ruppin 75, 69.

— z. Best. d. Lösungsgeschw. v. Metallen. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.

— z. Best. d. Löslichk. v. Radiumemanation. E. Ebler, M. Fellner 73, 21.

— z. Best. d. Sauerstoff, entwickelt b. Lösen v. Alkali-per-oxiden. F. Fischer, H. Ploetze 75, 35.

— z. Best. v. Wärmetönungen d. Kieselsäure u. d. Silikate m. Flußsäure. O. Mulert 75, 198.

— z. Best. v. Wasser i. Silikaten. M. Dittrich, W. Eitel 75, 373.

— Druckofen, elektrischer. F. Fischer, H. Ploetze 75, 1.

— z. Elektroanalyse v. Chlornatrium m. Quecksilberkathode. Ch. A. Peters 74, 127.

- Apparat z. Elektroanalyse m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.
 — z. Entnahme v. Meerwasserproben. E. Ruppin 75, 69.
 — z. Messung d. Brown-Zsigmondy'schen Molekularbewegung auf photographischem Wege. M. Seddig 73, 360.
 — z. Molekulargewichtsbest. durch Ebullioskopie bei tiefen Tempp. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.
 — z. Reindarst. v. Phosphor-3-bromid. G. P. Baxter, Ch. J. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
 — Spalt- und Kardioid-Ultramikroskop. Anw. z. Untersuch. d. Struktur v. Gallerten. W. Bachmann 73, 125.
 — Spektrallampe. E. Wilke-Dörfurt 75, 135.
 — Tyndallometer z. Best. d. Intensität des Tyndallkegels v. Lösgg. W. Mecklenburg 74, 239.
Arsen. Schmelzdiagramm d. Gemische u. Verbb. m. Jod. F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
Arsenate d. Berylliums u. Doppelsalze. B. Bleyer, B. Müller 75, 285.
Arsen-3-jodid. Schmelzdiagramm d. Gemische m. seinen Komponenten sowie m. SbJ_3 u. PJ_3 . F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
2-Arsen-4-jodid. Schmelzdiagramm d. Gemische m. seinen Komponenten. F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
Arsensäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein, u. i. isohydrischem Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 289.
Atmosphäre. Untersuchung d. obersten Schichten. A. Wegener 75, 107.
Atomgewicht v. Phosphor a. d. Analyse, v. Phosphor-3-bromid. G. P. Baxter, Ch. J. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
Auflösung s. Lösung.
Ausdehnung, lineare v. Elementen in Abhängigkeit v. ihrem Smp. A. Stein 73, 270.
 — v. Elementen in Abhängigkeit von ihrem Smp. G. Rudolf 75, 160.

B.

- Barium.** Nachweis. Ph. E. Browning, Ph. L. Blumenthal 73, 385.
Barium-meta-silikat. Smp., Smpp. d. Gemische m. Barium-meta-titanat. S. Smolensky 73, 293.
Barium-meta-titanat. Smpp. d. Gemische m. Barium-meta-silikat. S. Smolensky 73, 293.
Barium-meta-wolframat. Analyse. H. Copaux 74, 353.
Basizität d. Heteropolywolframate. H. Copaux 74, 354.
Benzil. Mol.-Gew. in Essigsäure. E. Beckmann, R. Hanslian 74, 291.
Bernsteinsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischem Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 285.
Beryllium-1-Ammonium-1-arsenat-4 $\frac{1}{2}$ -Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 291.
5-Beryllium-2-Ammonium-4-arsenat-7-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 292.
7-Beryllium-4-Ammonium-6-arsenat-11-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 292.
Beryllium-1-Hydro-1-arsenat. B. Bleyer, B. Müller 75, 287.
Beryllium-4-Hydro-2-arsenat. B. Bleyer, B. Müller 75, 287.
3-Beryllium-2-arsenat-15-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 287.
4-Beryllium-1-oxy-2-arsenat-8-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 288.
Berylliumhydroxyd. Lösungswärme in HF. O. Mulert 75, 198.
3-Beryllium-2-Kalium-1-oxy-2-arsenat-10-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 289.
10-Beryllium-4-Kalium-3-oxy-6-arsenat-20-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 289.
3-Beryllium-2-Natrium-1-oxy-2-arsenat-12-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 290.
10-Beryllium-4-Natrium-3-oxy-6-arsenat-23-Hydrat. B. Bleyer, B. Müller 75, 291.
Bildungswärme s. Wärmetönung d. Bildung.

- Blei.** Nachweis. Ph. E. Browning, Ph. L. Blumenthal 73, 385.
 — Radioblei. Verh. g. Kieselsäuregel. E. Ebler, M. Fellner 73, 11.
 — Reinheit d. Handelsware. F. Mylius 74, 421.
Bleicarbonat. Verh. z. Sauerstoff i. elektrischen Druckofen. Bild. v. 5-Blei-8-oxyd. F. Fischer, H. Ploetze 75, 20.
Bleillon. Existenz u. Gleichgewicht v. Pb^{IV} in Lsg. P. P. Fedotieff 73, 173.
Bleijodid. Gleichgew., het. d. Reakt. $PbJ_2 + Cu(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb(NO_3)_2 + CuJ + J$. P. P. Fedotieff 73, 173.
 — Löslichkeit in W. u. Jodlsgg., Gleichgew. d. Reakt. $Pb^{II} + J_2 \rightleftharpoons Pb^{IV} + 2J'$. P. P. Fedotieff 73, 173.
Bleinitrat. Gleichgew., het. d. Reakt. $Pb(NO_3)_2 + CuJ + J \rightleftharpoons PbJ_2 + Cu(NO_3)_2$. P. P. Fedotieff 73, 173.
 — Löslichkeit, sp. G. d. Lsg. P. P. Fedotieff 73, 173.
Blei-2-oxyd. Verss. z. Darst. durch Einw. v. Sauerstoff a. Bleioxyde u. Bleicarbonat mit u. ohne Katalysatoren im elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 15.
5-Blei-8-oxyd. Bild. durch Einw. v. Sauerstoff a. Bleioxyde i. elektrischen Druckofen. Konstitution. F. Fischer, H. Ploetze 75, 15.
2-Bor-3-oxyd. Lösungswärme in HF. O. Mulert 75, 198.
Borwolframate s. Wolframsäureborate.
Brandzone v. Meteoreisen. F. Berwerth, G. Tammann 75, 145.
Braunstein s. Mangan-2-oxyd.
Brechungsexponent v. Meerwasser, Meth. z. Best. E. Ruppin 75, 69.
Brechungsindex v. Spodumen, krist. u. amorph. K. Endell, R. Rieke 74, 33.
Brom. Beindarst. G. P. Baxter, Ch. I. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
Bromsäure. Salze d. Thalliums (Tl^{III}). J. Gewecke 75, 275.
Bromwasserstoff. Siedepunktserhöhung, molare. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.
Bromwasserstoffsäure. Lösungsmittel f. KCl. W. Herz 73, 274.
Brownsche Bewegung. Temperaturabhängigkeit derselben. M. Seddig 73, 360.

C.

- Cadmium.** Legg. m. Magnesium, Leitverm., elektr., Härte, Kleingefüge, Uwpp. G. G. Urasow 73, 31.
 — Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
 — Reinheit d. Handelsware. Analyse. F. Mylius 74, 414.
 — Schmelzpunkt. F. Mylius 74, 424.
 — Trenng. v. Kupfer, Wismut, Zink durch Elektrolyse m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.
Cadmium-2-acetat-4-Ammoniak. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 54.
Cadmium-2-formiat-2-Ammoniak-2-Hydrat. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 54.
Cadmium-2-formiat-3-Pyridin. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 63.
Cadmium-1-Magnesium. Leitverm. elektr., Härte, Kleingefüge, Uwpp., Lsgg., feste, m. d. Komponenten. G. G. Urasow 73, 31.
Cadmiumoxyd. Einw. a. $POCl_3$. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
 — Lösungswärme in HF. O. Mulert 75, 198.
Cäsiumhydroxyd. Verh. gegen Sauerstoff i. elektrischen Druckofen. Bild. v. Cäsium-per-oxyd. F. Fischer, H. Ploetze 75, 39.
Cäsium-per-oxyd. Bild. b. Einw. v. Sauerstoff a. Cäsiumhydroxyd im elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 39.
Calcium. Nachweis. Ph. E. Browning, Ph. L. Blumenthal 73, 385.
 — Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 341.
3-Calcium-2-aluminat, $3CaO \cdot Al_2O_3$. Vork. u. Rolle in Portlandzementklinkern. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
Calciumalumosilikat s. auch Kieselsäurealuminate u. Calcium-Kieselsäurealuminat.
Calciumchlorid. Anw. z. Best. von Alkalien i. Silikaten. E. Mäkinen 74, 74.

- Calciumferrit** s. Eisenoxyd-Calciumoxyd (Fe^{III}).
- Calcium-2-Kieselsäure-2-aluminat**, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Anorthit). Smp., Smpp. d. Gemische m. Nephelin. A. S. Ginsberg 73, 277.
- 8-Calcium-2-Kieselsäure-2-aluminat** ($8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Alit, Hauptbestandteil d. Portlandzementes. E. Jänecke 73, 200; Kristalloptik. E. Jänecke 74, 428.
- Nichtexistenz in Portlandzementklinkern. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
- Calciumoxyd**. Einw. a. Phosphor-1-oxy-3-chlorid. (H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Gleichgew., het. i. Syst.: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Portlandzementklinker). G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
- Gleichgew., het. im Syst. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Portlandzement). E. Jänecke 73, 200.
- Vorkommen u. Rolle in Portlandzementklinkern. E. Jänecke 73, 200.
- Calcium-2-oxyd**. Bild. a. Calcium u. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 342.
- Calcium-per-oxyd**. Verss. über Bild. a. Calciumoxyd u. Sauerstoff im elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 13.
- Calciumoxyd-2-Phosphor-oxy-chlorid**, $\text{CaO} \cdot 2\text{POCl}_3$. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Calciumoxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Äthylacetat**. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Calciumoxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Äthylbenzoat**. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Calciumoxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Aceton**. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Calciumoxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Methylbenzoat**. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Calcium-meta-silikat** (Wollastonit). Smp., Smpp. u. het. Gleichgew. d. Gemische m. CaTiO_3 . S. Smolensky 73, 293.
- 2-Calcium-1-ortho-silikat**. Vorkommen u. Rolle in Portlandzementklinkern. E. Jänecke 73, 200.
- Vork. u. Rolle in Portlandzementklinkern. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
- 3-Calcium-1-oxy-1-ortho-silikat**. Rolle u. Vork. in Portlandzementklinkern. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
- Rolle im Portlandzement. E. Jänecke 73, 200.
- Calciumsilikat-titanat** (Titanit, Sphen). Synthese, Smp. S. Smolensky 73, 293.
- Calcium-meta-titanat** (Perowskit). Smpp. u. het. Gleichgew. d. Gemische m. CaSiO_3 . S. Smolensky 73, 293.
- Carosche Säure** s. Sulfomono-per-säure.
- Cer**. Legg. m. Aluminium, Schmelzdiagramme, Kleingefüge. R. Vogel 75, 41.
- Cer-1-Aluminium**. Gleichgew. m. Schmelzen. R. Vogel 75, 41.
- Cer-2-Aluminium**. Smp., Gleichgew. m. Schmelzen. R. Vogel 75, 41.
- Cer-4-Aluminium**. Gleichgew. m. Schmelzen, Polymorphie. R. Vogel 75, 41.
- 2-Cer-1-Aluminium**. Gleichgew. m. Schmelzen. R. Vogel 75, 41.
- 3-Cer-1-Aluminium**. Smp., Gleichgew. m. Schmelzen. R. Vogel 75, 41.
- Chinasäure**. Verseifungsgeschwindigkeit, allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 288.
- Chlor**. Best. durch Elektrolyse v. NaCl m. Quecksilberkathode u. Silberanode. Ch. A. Peters 74, 127.
- Best. i. Meerwasser. E. Ruppin 75, 69.
- Chlorschwefelsäure**. Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. Bild. v. Sulfomono-per-säure u. Per-Schwefelsäure. J. D'Ans, W. Friederich 73, 347.
- Chlorsäure**. Salze d. Thalliums (Tl^{III}). J. Gewecke 75, 273.
- Per-Chlorsäure**. Salze d. Thalliums (Tl^{III}). J. Gewecke 75, 274.
- Chlorsulfonsäure** s. Chlorschwefelsäure.
- Chlorwasserstoff**. Siedepunktserhöhung, molare. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.

- Chlorwasserstoffsäure.** Lösungsmittel f. LiCl, NaCl, KCl. W. Herz 73, 274.
- Chromacetat** (Cr^{III}). 3-Acetato-2-Hydroxo-3-Chrom-2-Hydro-6-acetat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 367.
- 3-Acetato-3-Hydroxo-3-Chrom-3-acetat-7-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 365.
 - 5-Acetato-2-Hydroxo-1-Aquo-3-Chrom-1-Hydro-3-acetat-1-Hydrat u. 4-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 353.
 - 5-Acetato-2-Hydroxo-1-Aquo-3-Chrom-2-Hydro-4-acetat-2-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 354.
 - 5-Acetato-2-Hydroxo-1-Aquo-3-Chrom-1-formiat-1-acetat-8-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 358.
 - 5-Acetato-3-Hydroxo-1-Aquo-3-Chrom-1-acetat-11-Hydrat u. -5-Hydrat. Darst. Löslichk. Molekulargew. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 347.
 - 6-Acetato-3-Chrom-2-hydroxyd-1-acetat. Leitvermög. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 311.
 - 6-Acetato-1-Hydroxo-3-Chrom-2-acetat-2-Hydrat. Darstellung. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 329.
 - 6-Acetato-5-Hydroxo-6-Chrom-7-acetat-10-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 366.
 - 6-Acetato-9-Hydroxo-6-Chrom-3-acetat 28-Hydrat u. 18-Hydrat u. 12-Hydrat. Darst. Löslichk. Molekulargew. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 360.
 - 6-Acetato-1-Rhodanato-2-Hydroxo-3-Chrom-3-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 343.
 - 10-Acetato-5-Hydroxo-2-Aquo-6-Chrom-3-acetat-10-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 345.
 - 10-Acetato-5-Hydroxo-2-Aquo-6-Chrom-2-acetat- $\frac{1}{2}$ -sulfat-14.5-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 358.
 - 10-Acetato-5-Hydroxo-2-Aquo-6-Chrom-1-bromid-2-acetat-10-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 355.
 - 10-Acetato-5-Hydroxo-2-Aquo-6-Chrom-1-chlorid-2-acetat-9-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 355.
 - 11-Acetato-5-Hydroxo-1-Aquo-6-Chrom-2-acetat-9-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 359.
 - 13-Acetato-6-Chrom-5-hydroxyd-10-Hydrat. Leitvermögen. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 311.
 - 20-Acetato-9-Hydroxo-4-Aquo-12-Chrom-3-bromid-4-acetat-18-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 357.
 - 21-Acetato-11-Hydroxo-12-Chrom-2-sulfat-26-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 368.
 - 6-Aquo-1-Chrom-3-acetat. Leitvermög. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 310.
- Chromammine** (Cr^{III}). 1-Ammin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-per-chlorat-3-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 341.
- 1-Ammin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-jodid-2-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 342.
 - 2-Ammin-13-Hydroxo-9-Chrom-14-acetat-45-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 369.
 - 3-Ammin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-bromid-1-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 332.
 - 3-Ammin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-chlorid-3-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 334.
 - 3-Ammin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-jodid. Darst. Löslichk. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 332.
 - 3-Ammin-7-Hydroxo-24-Acetato-12-Chrom-5-acetat-4-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 340.
 - 9-Ammin-5-Hydroxo-18-Acetato-9-Chrom-3-jodid-1-acetat-2-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 335.
 - 3-Pyridin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-rhodanid-1-Hydrat. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 344.
- Chromate.** Verbb. m. Quecksilberchlorid (Hg^{II}). D. Strömholm 75, 277.

2Chromate. Katalytische Wirkung auf Wasserstoffperoxyd. E. H. Riesenfeld 74, 48.

Chromoisomerie v. Kobalt-2-hydroxyd, rotem und blauem. A. Hantzsch 73, 304.

Chrom-3-oxyd. Einw. auf Wasserstoff-per-oxyd. E. H. Riesenfeld 74, 48.

Citronensäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. im isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 287.

D.

Dampfdruckisothermen v. Kieselsäuregelen, App. zur Best. R. Zsigmondy, W. Bachmann, E. F. Stevenson 75, 189.

Diacetyl-per-oxyd. Bild. a. Acetylchlorid u. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 355.

Diäthylloxalat. Einw. a. d. Reakt. zw. CaO u. POCl₃. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.

Diäthylselenid. Komplexverbb. m. Platin. E. Fritzmann 73, 248.

Diäthyltrimethylenediselenid. Komplexverbb. m. Platin (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 251.

Dichte v. Lösungen d. Systemes: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 = \text{CuJ} + \text{J} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. P. P. Fedotieff 73, 173.

— v. Mangan-*meta*-titanat (Pyrophanit). S. Smolensky 73, 293.

— v. Meerwasser; Methode z. Best. E. Ruppin 75, 69.

— v. Mineralien, synthetischen. A. S. Ginsberg 73, 277.

— v. Spodumen, Krist. u. amorph. K. Endell, R. Rieke 74, 33.

Diffusionstheorie d. Auflösung v. Metallen; experimentelle Bestätigung. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.

Diisoamylselenid. Komplexverbb. m. Platin. E. Fritzmann 73, 249.

Dimethylpyron. Salzbildung mit 12-Wolframsäureaquosäure (*Meta*-Wolframsäure). A. Rosenheim 75, 143.

Dimethylselenid. Komplexverbb. m. Platin. E. Fritzmann 73, 244.

Diphenyl. Mol.-Gew. in Essigsäure. E. Beckmann, R. Hanslian 74, 291.

Diphenylamin. Mol.-Gew. in Essigsäure. E. Beckmann, R. Hanslian, J. von Bosse 74, 291.

Diphenylselenid. Komplexverbb. m. Platin (Pt^{II}). E. Fritzmann 75, 250.

Dipropylselenid. Komplexverbb. m. Platin. E. Fritzmann 73, 248.

Dissoziationsdruck v. Manganimanganaten. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.

E.

Ebullioskopie s. Molekulargewichtsbestimmung.

Eisen. Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.

— s. auch Meteoreisen.

Eisen-3-hydroxyd. Lösungswärme in HF. O. Mulert 75, 198.

Eisen-1-Natrium-3-Hydrazin-3-cyanid-2-Hydrat (Fe^{II}). E. Biesalski, O. Hauser 74, 387.

Eisen-2-Natrium-2-Hydrazin-4-cyanid-1-Hydrat (Fe^{II}). E. Biesalski, O. Hauser 74, 387.

Eisen-3-Natrium-1-Hydrazin-5-cyanid-1-Hydrat (Fe^{II}). E. Biesalski, O. Hauser 74, 385.

Eisen-2-Natrium-1-nitroso-5-cyanid (Fe^{III}) (**Nitroprussidnatrium**). Verh. gegen Hydrazinhydrat. E. Biesalski, O. Hauser 74, 384.

Eisen-1-oxyd (Fe^{II}). Best. in Silikatgesteinen. Einfl. des Gehaltes u. Titan-2-oxyd. M. Dittrich, A. Leonhard 74, 21.

2-Eisen-3-oxyd. Einw. a. POCl₃. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.

— Gleichgew., het. im System CaO—Al₂O₃—Fe₂O₃—SiO₂ (Portlandzement). E. Jänecke 73, 200.

2-Eisen-3-oxyd-3-Calciumoxyd. Vorkommen und Rolle in Portlandzementklinkern. E. Jänecke 73, 200.

Elektroanalyse. Cadmium, Trennung v. Cu, Bi, Zn m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.

— Halogene, Best. u. Trennung. P. Baumann 74, 315.

Elektroanalyse. Kupfer, Trennung v. Hg, Bi, Sb m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.

— Natrium, Chlor; Best. durch Elektrolyse v. NaCl m. Quecksilberkathode u. Silberanode. Ch. A. Peters 74, 127.

— Quecksilberkathode, Anwdg. zur Trennung v. Metallen. P. Baumann 74, 315.

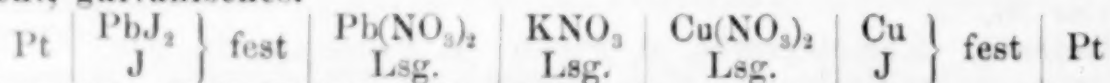
— Wismut, Trennung v. Hg, Ag, Cd, Sb m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.

Elektrode Pb^{++}/Pb^{+} , Potential. P. P. Fedotieff 73, 173.

Elemente, chemische. Ausdehnung d. — in Abhängigkeit v. d. Smpp. A. Stein 73, 270.

— Ausdehnung der — in Abhängigkeit von den Smpp. G. Rudolf 75, 160.

Element, galvanisches.



Potential. P. P. Fedotieff 73, 173.

Emanation. Radiumemanation, Löslichk. i. Kieselsäuresol. E. Ebler, M. Fellner 73, 20.

— Radiumemanation, Verh. gegen Kieselsäuregel. E. Ebler, M. Fellner 73, 14.

Erstarrungsfläche im Syst. $HgBr_2-HgJ_2-SO_2$. P. Niggli 75, 161.

Erstarrungslinie d. Aluminium-Cerlegg. R. Vogel 75, 41.

— d. Anorthit-Nephelin-Gemische. A. S. Ginsberg 73, 277.

— d. Antimon-Jod, Arsen-Jod-, SbJ_3-AsJ_3 -, SbJ_3-PJ_3 -, AsJ_3-PJ_3 -Gemische. F. M. Jäger, H. J. Doornbosch 75, 261.

— d. Antimon-Palladiumlegg. W. Sander 75, 97.

— d. $CaSiO_3-CaTiO_3$ -, $BaSiO_3-BaTiO_3$ -, $MnSiO_3-MnTiO_3$ -Gemische. S. Smolensky 73, 293.

— d. Gold-Silberlegg. N. Raydt 75, 58.

— v. Kaliumbromid-Kaliumfluoridgemischen. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.

— v. Kaliumhalogenid- u. Alkalirhodanidgemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

— v. Kalium-Natriumlegg. G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk 74, 152.

— v. Tellur-Schwefel u. Tellur-Jodschnmelzen. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.

Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel. E. Beckmann, K. Haring, R. Hanslian, J. v. Bosse 74, 291.

— Lösungsmittel f. Natriumacetat. W. Herz 73, 274.

— Salze d. Chroms (Cr^{III}), Komplexe, grüne u. violette. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 293.

— Verseifungsgeschwindigkeit allein und im isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 284.

Per-Essigsäure. Bild. a. Acetylchlorid u. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friedrich 73, 355.

Eukryptit. Synthese, Smp. A. S. Ginsberg 73, 277.

F.

Fällung, fraktionierte. Theorie. P. P. Fedotieff 73, 196.

Farbe v. Goldhydrosol, Abhängigk. v. d. Koagulation. A. Galecki 74, 177.

— v. Kobaltrhodanidlösgg. i. Alkoholen u. Wasser. Absorptionsspektren. Farbänderungen i. Bez. z. Konstitution. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 309.

Fließdruck v. Kaliumbromid, Kaliumfluorid u. ihren Gemischen. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.

— v. Kaliumhalogenid- u. Alkalirhodanidgemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

Flockungsvorgänge. Untersuchung m. d. Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 146.

- Fluoride.** Nachweis. Ph. E. Browning 74, 86.
Fluorschwefelsäure. Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friedrich 73, 350.
Fluorwasserstoffsäure. Leitverm. elektr. b. Auflösung v. Aluminiumhydroxyd. O. Mulert 75, 198.
 — spez. Wärme; Anwdg. z. Best. v. Wärmetönungen d. Kieselsäure u. der Silikate. O. Mulert 75, 198.
 — Wärmetönungen b. Auflösung v. Kieselsäure u. Silikate. O. Mulert 75, 198.
Flußsäure s. Fluorwasserstoffsäure.

G.

- Gallerten.** Untersuchung ihrer Struktur. W. Bachmann 73, 125.
Gasanalyse. Sauerstoff. Best. d. beim Lösen v. Alkali-per-oxiden entwickelten. Apparat. F. Fischer, H. Ploetze 75, 35.
Gase d. Meerwassers, Best. E. Ruppin 75, 69.
 — Rolle ders. als Mineralisatoren i. Magma. P. Niggli 75, 161.
Gasmineralisatoren i. Magma. P. Niggli 75, 161.
Gefrierpunkte d. Heteropolywolframsäurelsgg. i. Wasser. H. Copaux 74, 361.
 — v. Kobalt-2-rhodanidlsgg. in Urethan. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 311.
Gefrierpunktserniedrigung, molare v. Phosphor-1-ox-y-3-chlorid. G. Oddo, A. Mannessier 73, 259.
 — v. Phosphor-1-ox-y-3-chlorid. P. Walden 74, 310.
Gel v. Kieselsäure, Dampfdruckisothermen. R. Zsigmondy, W. Bachmann, E. F. Stevenson 75, 189.
Gelatine. Untersuchung ihrer Gallerte m. d. Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 125.
Gelatinierungsvorgänge. Untersuchung m. d. Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 139.
Geocoronium, elementarer Bestandteil d. obersten Luftschichten. A. Wegener 75, 128.
Gesteinsmagma. Rolle gasförmiger Mineralisatoren i. demselben. P. Niggli 75, 161.
Gleichgewicht, heterogenes v. Alkalirhodanid- u. Alkalihalogenidge-mischen; Schmelz- u. Härte-diagramm. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
 — d. Aluminium-Cerlegg. — Schmelzdiagramm. R. Vogel 75, 41.
 — d. Anorthit-Nephelینگemische. A. S. Ginsberg 73, 277.
 — d. Antimon-Palladiumlegg., Schmelzdiagramm. W. Sander 75, 97.
 — d. CaSiO_3 — CaTiO_3 -, BaSiO_3 — BaTiO_3 -, MnSiO_3 — MnTiO_3 -Gemische, Schmelzlinie, Kleingefüge. S. Smolensky 73, 293.
 — d. Gold-Silberlegg., Schmelzdiagramm. N. Raydt 75, 58.
 — v. Kaliumbromid-Kaliumfluoridgemischen; Schmelz- u. Härte-diagramm. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.
 — d. Kalium-Natriumlegg., Schmelzdiagramm. G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk 74, 152.
 — v. Manganmanganaten. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
 — d. Reakt. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuJ} + \text{J}$. P. P. Fedotieff 73, 173.
 — im Syst.: CaO — Al_2O_3 — SiO_2 (Portlandzementklinker). G. A. Rankin, E. F. Wright 75, 63.
 — im Syst. CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — SiO_2 (Portlandzementklinker). E. Jänecke 73, 200; 74, 428.
 — d. Syst. Sb — J , As — J , AsJ_3 — SbJ_3 , AsJ_3 — PJ_3 , SbJ_3 — PJ_3 , Schmelzdiagramme. F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
 — d. Tellur-Schwefel u. Tellur-Jod-Gemische; Schmelzpunktsdiagramm. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
 — ternärer u. binärer Systeme aus schwer u. leicht flüchtigen Stoffen; Theorie. P. Niggli 75, 161.
Gleichgewichtskonstante d. Reakt.: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuJ} + \text{J}$, analyt. u. elektrochem. bestimmt. P. P. Fedotieff 73, 173.

Glykolsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch. m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 285.

Gold. Legg. m. Silber, Schmelzdiagramm, Kleingefüge. U. Raydt 75, 58.
— Hydrosol., ultramikroskopische u. elektrokinetische Untersuchung d. Koagulation. A. Galecki 74, 176.

Granite, finnländische. Analysen. Verss. zur Zersetzung zur Gewinnung des Kali. O. Aschan 74, 55.

H.

Härte v. Cadmium-Magnesiumlegg. G. G. Urasow 73, 31.

— s. auch Fließdruck.

Härte-diagramm v. Kaliumbromid-Kaliumfluoridgemischen. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.

Heteropolysäuren. 6-Dimethylpyronium-4-Hydro-12-Wolframsäure-aquat. A. Rosenheim 75, 143.

— Gefrierpunktserniedrigung der Heteropolywolframsäuren i. Wasser. H. Copaux 74, 361.

— Leitvermögen, elektr. der Heteropolywolframsäuren i. wässrig. Lösg. Neutralisationskurven. H. Copaux 74, 360.

— d. Molybdänsäure m. organischen Säuren. Verseifungsgeschwindigkeit d. Lösgg. allein u. gemischt. Ionenkonzentration. R. Wintgen 74, 281.

— Molybdänsäurekieselsäure. Neutralisationswärme. H. Copaux 74, 354.

— Molybdänsäurevanadinate. Konstitut. W. Prandtl 73, 237.

— Vanadinsäureselenite. Darst. u. Konstitut. W. Prandtl, M. Humbert 73, 225.

— Wolframsäureaquate (*Meta*-Wolframate). Konstitut. Leitvermögen. Kryoskop. Verhalten. H. Copaux 74, 353.

— 12-Wolframsäureaquate (*Meta*-Wolframate). Konstitution. A. Rosenheim 75, 141.

— Wolframsäureaquate. Quecksilbersalz (Hg^I). Darst. Analyse. H. Copaux 74, 358.

— Wolframsäureborate. Konstit. Leitvermögen. Gefrierpunktserniedrigung in Wasser. H. Copaux 74, 353.

— Wolframsäurephosphate. Quecksilbersalz (Hg^I). Darst. Analyse. H. Copaux 74, 360.

— Wolframsäurevanadinate. Konstit. W. Prandtl 73, 234.

Heulandit. Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.

Hexavanadin-selenite. W. Prandtl, M. Humbert 73, 225.

— s. Vanadinsäureselenite.

Hydrazinhydrat. Einw. a. Nitroprussidnatrium. E. Biesalski, O. Hauser 74, 384.

Hydrazinsulfat. Einw. a. salpetrige Säure. H. K. Sen, B. B. Dey 74, 52.

Hydrogel v. Kieselsäure, Dampfdruckisothermen u. App. zur Best. derselben. R. Zsigmondy, W. Bachmann, E. F. Stevenson 75, 189.

Hydrographie. E. Ruppin 75, 69.

Hydroperoxyd s. Wasserstoff-per-oxyd.

I.

Ilmenit. Analyse, Konstit. W. Manchot, B. Heffner 74, 83.

Ionenkonzentration der Lösgg. u. Molybdänsäure, gemischt m. Lösgg. organischer Säuren. Verseifungsgeschwindigkeit. R. Wintgen 74, 281.

Isomerie d. Chromacetate (Cr^{II}). Komplexe. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 325.

— v. Kobalt-2-hydroxyd, rotem u. blauem. Chromoisomerie. A. Hantzsch 73, 304.

— d. Platin-Alkylselenidverbb. (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 239.

— d. Zinnsäuren. W. Mecklenburg 74, 207.

Isomorphie von Kaliumhalogeniden und von Alkalirhodaniden. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

J.

- Jod.** Gleichgew., het. d. Reakt. $J + CuJ + Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons PbJ_2 + Cu(NO_3)_2$. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Schmelzdiagramm d. Gemische u. Verbb. m. Antimon u. Arsen. F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
- Schmelzpunktsdiagramm d. Gemische u. Verbb. m. Tellur. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
- Verh. g. *Hypo*-Sulfit u. 4Thionat i. alkalischer Lösg. E. Abel 74, 395.
- Jodide.** Einfl. a. d. Lösungsgeschw. v. Metallen i. Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
- Jodlösungen.** Lösungsmittel f. Metalle. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
- Jodsäure.** Salze d. Thalliums (Tl^{III}). J. Gewecke 75, 275.
- Verseifungsgeschwindigkeit, allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 289.
- Jodwasserstoff.** Siedepunktserhöhung, molare. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.

K.

- Kaliophylit.** Synthese. A. S. Ginsberg 73, 277.
- Kalium.** Best. kleiner Mengen Rubidium in Kalisalzen, spektralanalyt. E. Wilke-Dörfurt 75, 132.
- Best. i. Silikaten d. Aufschließen m. Calciumchlorid. E. Mäkinen 74, 74.
- Kaligehalt von finnländischen Graniten u. Versuche über die Ausnützbarkeit dess. O. Aschan 74, 55.
- Legg. m. Natrium, Zustandsdiagramm (Erstarrungslinie). G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk 74, 152.
- Verh. g. Wasserstoff-*per*-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 338.
- Kaliumalumosilikat** s. Kieselsäurealuminate.
- Kalium-Beryllium** (i. Doppelsalzen) s. Beryllium-Kalium.
- Kaliumbromid.** Härte- u. Schmelzdiagramm seiner Gemische m. Kaliumfluorid. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.
- Smpp., Fließdrucke, Lösungswärmen d. Gemische m. KJ u. KCl. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
- Kaliumchlorid.** Lösl. in Chlor- u. Bromwasserstoffsäure. W. Herz 73, 274.
- Smpp., Fließdrucke, Lösungswärmen d. Gemische m. KBr u. KJ. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
- 4-Kalium-2-chlorid-2-chromat-4-Quecksilberchlorid-2-Hydrat** (Hg^{II}). D. Strömholm 75, 278.
- Kalium-2-chromat.** Katalyse v. Wasserstoff-*per*-oxyd. E. H. Riesenfeld 74, 48.
- Kalium-2-chromat-1-Quecksilberchlorid** (Hg^{II}). D. Strömholm 75, 277.
- Kaliumfluorid.** Schmelz- u. Härtediagramm d. Gemische m. Kaliumbromid. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.
- Kaliumhydroxyd.** Lösungsmittel f. Zinkhydroxyd. O. Klein 74, 157.
- Reakt. b. Schmelzen m. Manganoxiden. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- Verh. g. Sauerstoff i. elektrischen Druckofen. Bild. v. Kaliumperoxyd. F. Fischer, H. Plaetze 75, 30.
- Kaliumjodid.** Smpp., Fließdrucke, Lösungswärmen d. Gemische m. KBr u. KCl. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
- 2-Kalium-2-Kieselsäure-2-aluminat.** $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Kaliophylit). A. S. Ginsberg 73, 277.
- Kalium-Kobalt** (i. Doppelsalzen) s. Kobalt-Kalium.
- Kaliummanganat.** Therm. Bldg. aus MnO_2 u. KOH, Dissoziationsspannung. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- Kalium-Manganmanganat** s. Mangan-Kaliummanganat.
- Kaliummanganit.** Verh. in der MnO_2 -KOH-Schmelze. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- Kalium-2-Natrium.** Gleichgew. het., m. Kaliumnatriumschmelzen. G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk 74, 152.

- Kalium-1-Hydro-2-oxyd- $\frac{1}{2}$ -Wasserstoff-per-oxyd.** J. D'Ans, W. Friedrich 73, 341.
- Kallum-per-oxyd.** Bild. b. Einw. v. Sauerstoff a. Kaliumhydroxyd i. elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 30.
- Kaliumrhodanid.** Smpp., Uwpp., Fließdruck, Lösungswärme d. Gemische m. NaCNS, NH₄CNS, RbCNS. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
- Kaliumsulfat.** Lösl. in Schwefelsäure. W. Herz 73, 274.
- Kamazit.** Verh. d. „Neumannschen Linien“. F. Berwerth, G. Tammann 75, 145.
- Katalyse v. Hydro-per-oxyd durch Bichromate.** E. H. Riesenfeld 74, 48.
- Kathode v. Quecksilber; Anwdg. z. quant. Elektrolyse v. NaCl.** Ch. A. Peters 74, 127.
- v. Quecksilber; Anwdg. zu Metalltrenngn. durch Elektroanalyse. P. Baumann 74, 315.
- Kathodenpotential s. Potential.**
- Kieselsäure.** Hydrogel u. Alkoholgel; Dampfdruckisothermen. R. Zsigmondy, W. Bachmann, E. F. Stevenson 75, 189.
- Nachw. Ph. E. Browning 74, 86.
- Wärmetönung d. Auflösung in HF, d. Koagulation u. d. Hydratation. O. Mulert 75, 198.
- s. a. **Silicium-2-oxyd.**
- Kieselsäurealuminate.** Calciumsalz: CaAl₂Si₂O₈ (Anorthit). Smp., Smpp. d. Gemische m. Nephelin. A. S. Ginsberg 73, 277.
- 8CaO.Al₂O₃.2SiO₂. Hauptbestandteil v. Portlandzement. E. Jänecke 73, 200; 74, 428.
- 8CaO.Al₂O₃.2SiO₂. Nichtexistenz in Portlandzementklinkern. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
- Kaliumsalz: K₂O.Al₂O₃.2SiO₂ (Kaliophylit). A. S. Ginsberg 73, 277.
- Lithiumsalz: Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂ (Eukryptit). Synthese, Smp. A. S. Ginsberg 73, 277.
- Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂ (Spodumen). Smp., D., Brechungsindex. K. Endell, R. Riecke 74, 33.
- Natriumsalz: Na₂O.Al₂O₃.2SiO₂ (Nephelin). Smp., D., Polymorphie; Smpp. d. Gemische m. Anorthit. A. S. Ginsberg 73, 277.
- Kleingefüge v. Aluminium-Cerlegg.** R. Vogel 75, 41.
- v. Antimon-Palladiumlegg. W. Sander 75, 97.
- v. Cadmium-Magnesiumlegg. G. G. Urasow 73, 31.
- v. Gold-Silberlegg. M. Raydt 75, 58.
- v. *Meta*-Silikat-*Meta*-Titanatgemischen. S. Smolensky 73, 293.
- Koagulation v. Goldhydrosol, ultramikroskop. u. elektrokinetische Untersuch.** ders. A. Galecki 74, 176.
- Kobalt.** Lösungsgeschw. in Jodlössg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
- Kobalt-2-acetat-4-Phenylhydrazin (Co^{II}).** Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 70.
- Kobalt-2-chlorid (Co^{II}).** Konstitut. i. Lösgg. Absorptionsspektren. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 321.
- Kobalt-2-formiat-2-Phenylhydrazin (Co^{II}).** Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 69.
- Kobalt-2-formiat-3-Pyridin (Co^{II}).** Darst. Smp. G. Grossmann, G. Jäger 73, 65.
- Kobalt-2-hydroxyd (Co^{II}), rotes und blaues.** Darst. Analyse. Reaktionen. Isomerie. A. Hantzsch 73, 304.
- Kobalt-2-Kalium-4-rhodanid (Co^{II}).** Absorptionsspektren i. Lösgg. Konstitut. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 315.
- Kobalt-2-monochloracetat-3-Phenylhydrazin.** Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 74.
- Kobalt-1-oxyd.** Einw. auf POCl₃. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Kobalt-1-Quecksilber-4-rhodanid (Co^{II}Hg^{II}).** A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 314.
- Kobalt-2-rhodanid.** Darst. Molekulargem. i. Urethan u. Äthylalkohol. Absorptionsspektren i. Alkoholen. Konstitut. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 311.
- Kobalt-2-rhodanid-2-Äthylalkohol (Co^{II}).** A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 310.

- Kobalt-2-trichloracetat-6-Phenylhydrazin.** Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 74.
- Kohlen-2-oxyd.** Best. d. i. Meerwasser gelösten u. gebundenen. E. Ruppin 75, 69.
- Kolloid.** Adsorption radioaktiver Substanzen. E. Ebler, M. Fellner 73, 1.
- Goldhydrosol, ultramikroskopische Untersuch. d. Koagulation, elektrokinetische Unters. ders. A. Galecki 74, 176.
- v. Kieselsäure, Dampfdruckisothermen. R. Zsigmondy, W. Bachmann, E. F. Stevenson 75, 189.
- Struktur v. Gallerten; Untersuchung mit d. Spalt- und Kardioid-Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 125.
- Zinnsäuren. Adsorptionsisothermen d. verschiedenen Modifikationen g. Phosphorsäure. W. Mecklenburg 74, 215.
- Zinnsäuren. Darst. b. verschiedenen Temperaturen. Analyse. W. Mecklenburg 74, 210.
- Zinnsäuren. Verh. d. verschiedenen Modifikationen i. Lösungszustande. Peptisierung. W. Mecklenburg 74, 221.
- Zinnsäurelösgg. Tyndallintensitäten verschiedener Modifikationen. Haltbarkeit d. Lösgg. W. Mecklenburg 74, 244.
- Kolloidlösung** d. Zinkhydroxyd in Kaliumhydroxyd; Nichtexistenz. O. Klein 74, 157.
- Komplexbildung** d. Molybdänsäure m. organischen Säuren. Best. d. Verseifungsgeschwindigkeit d. Lösgg. R. Wintgen 74, 289.
- Komplexbildung** d. Molybdänsäure m. organischen Säuren. Best. d. Verseifungsgeschwindigkeit d. Lösgg. R. Wintgen 74, 289.
- Komplexbildung** d. Molybdänsäure m. organischen Säuren. Best. d. Verseifungsgeschwindigkeit d. Lösgg. R. Wintgen 74, 289.
- Komplexbildung** d. Molybdänsäure m. organischen Säuren. Best. d. Verseifungsgeschwindigkeit d. Lösgg. R. Wintgen 74, 289.
- Komplexkonstante** s. Komplexzerfallskonstante.
- Komplexsalze.** Chromacetate (Cr^{III}), grüne u. violette. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 293.
- d. Platins (Pt^{II}) m. Alkylseleniden. E. Fritzmann 73, 239.
- d. Silber-2-sulfitanions. Bild. u. Lösgg. v. Silberchlorid u. Silberbromid i. Natriumsulfit. Komplexkonstante. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
- Komplexsäuren** s. Heteropolysäuren.
- Komplexzerfallskonstante** d. Silber-2-sulfitanions. Löslichk. v. Silberchlorid u. Silberbromid i. Natriumsulfitlösgg. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
- Konstitution** d. Bleioxyde. F. Fischer, H. Ploetze 75, 22.
- der Chromacetate (Cr^{III}), komplexe, grüne u. violette. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 293.
- v. Heteropolysäuren, die Vanadinsäure enthalten. W. Prandtl 73, 223.
- d. Heteropolywolframate. H. Copaux 74, 353.
- v. Kobaltrhodaniden (Co^{II}). Zusammenhang mit den Farbänderungen. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 309.
- Molybdänsäurevanadinate. W. Prandtl 73, 237.
- d. Platin-Alkylselenidverb. (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 239.
- v. *Per*-Säuren. J. D'Ans, W. Friederich 73, 343.
- d. Titaneisenerze. W. Manchot, B. Heffner 74, 79.
- d. *Meta*-Wolframate (*12*-Wolframsäureaquate). H. Copaux 74, 351.
- d. *12*-Wolframsäureaquate (*Meta*-Wolframate). A. Rosenheim 75, 141.
- Wolframsäurevanadinate. W. Prandtl 73, 234.
- Kritische Erscheinungen** i. Syst. HgBr_2 — HgJ_2 — SO_2 . P. Niggli 75, 161.
- in Systemen aus schwer und leicht flüchtigen Stoffen. P. Niggli 75, 161.
- Kryoskopie** s. Molekulargewichtsbestimmung.
- Krystallform** v. 2-Tellur-3-oxo-1-hydroxy-1-nitrat u. 2-Tellur-3-Barium-7-sulfid. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
- Krystalloptik** v. Alit, d. Hauptbestandteils d. Portlandzementklinker. E. Jänecke 74, 428.
- v. Mineralen, synthetischen. A. S. Ginsberg 73, 277.
- Kupfer.** Trng. v. Quecksilber, Cadmium, Antimon durch Elektrolyse m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.
- Kupfer-2-acetat-6-Pyridin** (Cu^{II}). Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 60.

- Kupfer-2-formiat-3-Ammoniak** (Cu^{II}). Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 49.
- Kupfer-2-formiat-2-Pyridin** (Cu^{II}). H. Grossmann, G. Jäger 73, 59.
- Kupfer-2-formiat-3-Pyridin** (Cu^{II}). Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 58.
- Kupferjodid** (Cu^{I}). Gleichgew. het., d. Reakt. $\text{CuJ} + \text{J} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2$. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Kupferjodid** (Cu^{II}). Bldg. b. d. Reakt. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuJ} + \text{J}$. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Löslichkeit, Gleichgew. d. Reakt. $\text{CuJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J}$. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Kupfer-2-monochloracetat-2-Ammoniak-1-Hydrat** (Cu^{II}). Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 50.
- Kupfer-2-monochloracetat-2-Pyridin-2-Hydrat**. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 61.
- Kupfernitrat**. Gleichgew., het. d. Reakt. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuJ} + \text{J}$; Löslichkeitsverhältnisse. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Kupfernitrat-6-Hydrat**. Löslichkeit, sp. G. d. Lsg. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Kupferoxyd**. Einw. a. POCl_3 . H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Kupfer-2-trichloracetat-5-Ammoniak** (Cu^{II}). Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 51.
- Kupfer-2-trichloracetat-4-Pyridin-2-Hydrat** (Cu^{II}). Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 61.

L.

- Legierung v. Aluminium m. Cer**; Schmelzdiagramm, Kleingefüge. R. Vogel 75, 41.
- v. Antimon m. Palladium; Schmelzdiagramm, Kleingefüge. W. Sander 75, 97.
- v. Cadmium m. Magnesium; Leitverm., elektr., Härte, Kleingefüge, Uwpp. G. G. Urasow 73, 31.
- v. Gold m. Silber. Schmelzdiagramm, Kleingefüge. M. Raydt 75, 58.
- v. Kalium m. Natrium. Schmelzdiagramm. G. L. C. M. van Rossen Hoogen-dijk van Bleiswijk 74, 152.
- v. Lithium m. Quecksilber. G. Mc Phail Smith 74, 172.
- v. Tellur m. Schwefel u. Jod. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
- Leitvermögen, elektrisches v. Aluminiumfluoridlsgg.** O. Mulert 75, 198.
- v. Cadmium-Magnesiumlegg. G. G. Urasow 73, 31.
- d. Chromacetate (Cr^{III}). R. F. Weinland, E. Büttner 75, 311.
- d. Heteropolywolframate i. wässrig. Lösg. Neutralisationskurven. H. Copaux 74, 360.
- v. Molybdänsäuregemischen m. organischen Säuren. Affinitätskonstanten. R. Wintgen 74, 289.
- Leucit**. Bildungs-, Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
- Lithium**. Legg. m. Quecksilber. G. Mc Phail Smith 74, 172.
- Lithiumalumosilikat** s. Kieselsäurealuminat.
- Lithiumchlorid-1-Hydrat**. Lösl. in Chlorwasserstoffsäure. W. Herz 73, 274.
- Lithiumhydroxyd**. Verh. g. Sauerstoff i. elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 38.
- 2-Lithium-2-Kieselsäure-2-aluminat**: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Eukryptit). Synthese, Smp. A. S. Ginsberg 73, 277.
- 2-Lithium-4-Kieselsäure-2-aluminat** $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (Spodumen). Smp., D., Brechungsindex. K. Endell, R. Rieke 74, 33.
- Lithium-3-Quecksilber**. G. Mc Phail Smith 74, 172.
- Löslichkeit v. 5-Acetato-3-Hydroxo-1-Aquo-3-Chrom-1-acetat-11-Hydrat**. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 351.
- v. 6-Acetato-9-Hydroxo-6-Chrom-3-acetat i. Wasser. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 362.
- v. Alkalimetallsalzen in den dazu gehörigen Säuren. W. Herz 73, 274.

- Löslichkeit** v. 3-Ammin-2-Hydroxo-6-Acetato-3-Chrom-1-jodid. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 332.
- v. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbJ_2 , CuJ u. J allein u. in Gemischen. P. P. Fedotieff 73, 173.
- v. HgBr_2 , HgJ_2 u. ihren Gemischen in SO_2 . P. Niggli 75, 161.
- v. Metallnitraten i. Wasser. F. Mylius 74, 411.
- d. Platinalkylselenidverb. (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 245.
- d. Radiumemanation i. Kieselsäuresol. E. Ebler, F. Fellner 73, 20.
- v. Silberchlorid u. Silberbromid i. Natriumsulfitlsgg. Komplexe-konstante d. Silber-2-sulfit-anions. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
- v. Zinkhydroxyd in Kaliumhydroxydlsgg. O. Klein 74, 157.
- Löslichkeitslinie** d. divarianten Systeme im het. Gleichgew.: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. P. P. Fedotieff 73, 173.
- Lösungen, feste** s. Mischkristalle.
- Lösungsgeschwindigkeit** v. Metallen in Jodlösungen u. Bez. z. Diffusionstheorie. R. G. van Name, B. S. Bosworth 74, 1.
- Lösungswärme** s. Wärmetönung d. Lösung.
- Luft.** Zusammensetzung in verschiedenen Höhen. Gehalt an Wasserstoff u. „Geocoronium“. A. Wegener 75, 128.

M.

- Magma.** Rolle d. Gasmineralisatoren in demselben. P. Niggli 75, 161.
- Magnesium.** Legg. m. Cadmium, Leitverm. elektr., Härte, Kleingefüge, Uwpp. G. G. Urasow 73, 31.
- Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
- Magnesiumoxyd.** Einw. a. Phosphoroxychlorid. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Magnesiumoxyd-2-Phosphor-oxy-chlorid**, $\text{MgO} \cdot 2\text{POCl}_3$. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Magnesiumoxyd-3-Phosphor-oxy-chlorid**, $\text{MgO} \cdot 3\text{POCl}_3$. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Magnesiumoxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Äthylacetat.** H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Magnesiumsilikat.** Verh. b. Auflösen in HF. O. Mulert 75, 198.
- Mandelsäure.** Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 287.
- Mangan-Kalium-manganat** (Mn^{III} , Mn^{VI}). Bldg., therm. a. MnO_2 u. KOH, Dissoziationsdruck. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- Mangan-1-oxyd.** Einw. a. Phosphoroxychlorid. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Mangan-2-oxyd.** Dissoziationsdruck. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- Überführung in K_2MnO_4 durch Schmelzen m. KOH. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- 2-Mangan-3-oxyd.** Überführung in K_2MnO_4 durch Schmelzen m. KOH. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- 5-Mangan-13-oxyd.** Bldg. b. Schmelzen v. Manganoxyd m. KOH. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
- Mangan-1-oxyd-3-Phosphor-oxy-chlorid**, $\text{MnO} \cdot 3\text{POCl}_3$. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Mangan-1-oxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Aceton.** H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Mangan-1-oxyd-2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid-2-Äthylacetat.** H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Mangan-meta-silikat.** Wärmetönung d. Auflsg. in HF. O. Mulert 75, 198.
- (Rhodonit). Smp., Smpp. u. het. Gleichgew. d. Gemische m. MnTiO_3 . S. Smolensky 73, 293.
- Mangan-meta-titanat** (Pyrophanit). Smp., D., Smpp. u. het. Gleichgew. d. Gemische m. MnSiO_3 . S. Smolensky 73, 293.

- Maßanalyse.** Jod. Verh. gegen *Hypo-Sulfit* u. *4Thionat* i. alkalischer Lösg. E. Abel 74, 395.
- Massenwirkungsgesetz.** Anwdg. a. d. Lösl. v. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in KOH. O. Klein 74, 157.
- Meerwasser** s. Wasser.
- Metalle.** Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
— Reinheit d. Metalle d. Handels. Untersuchg. derselben. F. Mylius 74, 407.
- Metalloxyde.** Einw. auf Phosphor-*1-oxy-3-chlorid*. H. Basset jun., H. St. Taylor 73, 75.
- Metawolframate** s. *Meta-Wolframate*.
- Meteoreisen** natürl. u. künstl. Brandzone. F. Berwerth, G. Tammann 75, 145.
- Meteorite.** Explosionshöhe. Spektroskopie der Leuchterscheinungen. Folgerungen über die Zusammensetzung der Atmosphäre i. d. obersten Schichten. A. Wegner 75, 116.
- Milchsäure.** Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 285.
- Mikrokin.** Bildungswärme. O. Mulert 75, 198.
- Minerale.** Gasmineralisatoren im Magma. P. Niggli 75, 161.
— Granite. Finnländische und Zersetzungsprodukte „Rapakivi“. Analysen. Versuche zur Zersetzung und Gewinnung des Kali. O. Aschan 74, 55.
— Ilmenit, Analyse, Konstitution. W. Manchot, B. Heffner 74, 83.
— Meteoreisen, Brandzone desselben. F. Berwerth, G. Tammann 75, 145.
— Smpp. v. Anorthit, Nephelin, Kaliophyllit, Eukryptit u. Anorthit-Nephelinalgemischen. A. S. Ginsberg 73, 277.
— Silikate, Best. d. Alkalien durch Aufschließen mit Calciumchlorid. E. Mäkinen 74, 74.
— — Best. d. Eisen-*1-oxyd*-Gehaltes. M. Dittrich, A. Leonhard 74, 21.
— — Bildungswärmen. O. Mulert 75, 198.
— Spodumen, Verh. b. Erhitzen. A. Brun 75, 68.
— — Smp., D., Kristalloptik. K. Endell, R. Rieke 74, 33.
— Titaneisenerz. Konstitut. Analyse. W. Manchot, B. Heffner 74, 82.
— Zustandsdiagramme d. *Meta-Silikat-Meta-Titanat*gemische v. Ca, Ba, Mn. S. Smolensky 73, 293.
- Mineralisatoren.** Rolle der gasförmigen — im Magma. N. Niggli 75, 161.
- Mischkristalle** v. Anorthit u. Nephelin, Schmelzlinien. A. S. Ginsberg 73, 277.
— v. Antimon-Palladiumlegg. W. Sander 75, 97.
— v. Cadmium u. Magnesium, Leitverm., Härte, Kleingefüge, Uwpp. G. G. Urasow 73, 31.
— v. Gold m. Silber. U. Raydt 75, 58.
— v. HgBr_2 u. HgJ_2 , Gleichgew. het. m. SO_2 . P. Niggli 75, 161.
— v. Kaliumhalogeniden miteinander u. Alkalirhodaniden miteinander. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
— v. SbJ_3 — AsJ_3 u. AsJ_3 — PJ_3 . F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
— v. *Meta-Silikaten* u. *Meta-Titanaten* d. Ca u. Mn. S. Smolensky 73, 293.
— v. Tellur-Schwefel. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
- Molekularbewegung** s. auch Brownsche Bewegung.
- Molekulargewicht** v. *5-Aceto-3-Hydroxo-1-Aquo-3-Chrom-1-acetat* i. Wasser u. Acetophenon. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 352.
— v. *6-Aceto-9-Hydroxo-6-Chrom-3-acetat* i. Wasser. R. F. Weinland, E. Büttner 75, 363.
— v. Kobalt-2-rhodanid i. Lösgg. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 323.
- Molekulargewichtsbestimmung** durch Ebullioskopie v. Eisessig. E. Beckmann, R. Hanslian, K. Haring, J. von Bosse 74, 291.
— durch Ebullioskopie b. tiefen Tempp. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.
— durch Kryoskopie m. Phosphor-*1-oxy-3-chlorid*. G. Oddo, A. Mannesier 73, 259.
— durch Kryoskopie m. Phosphor-*1-oxy-3-chlorid*. P. Walden 74, 310.
- Molybdänsäure.** Verseifungsgeschwindigkeit der Lösgg. allein u. gemischt m. isohydrischen Lösgg. organischer Säuren u. v. Phosphors, Arsens. u. Jods. R. Wintgen 74, 281.

- Molybdänsäurekieselsäure.** Neutralisationswärme. H. Copaux 74, 354.
Molybdänsäurevanadinate. Konstitut. W. Prandtl 73, 237.
Monochloressigsäure. Salze zweiwertiger Metalle. Verbb. m. Ammoniak, Pyridin, Phenylhydrazin. H. Grossmann, G. Jaeger 73, 50.

N.

- Natrium.** Best. durch Elektrolyse v. NaCl m. Quecksilberkathode. Ch. A. Peters 74, 127.
 — Best. i. Silikaten durch Aufschließen m. Calciumchlorid. E. Mäkinen 74, 74.
 — Legg. m. Kalium. Zustandsdiagramm (Erstarrungslinie). G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Beiswijk 74, 152.
 — Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 326.
Natriumacetat-3-Hydrat. Lösl. in Essigsäure. W. Herz 73, 274.
Natriumacetat- $\frac{1}{2}$ -Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 337.
Natriumalumosilikat s. Kieselsäurealuminate.
Natrium-Beryllium (i. Doppelsalzen) s. Beryllium-Natrium.
Natriumcarbonathydrat. Nichtexistenz von 2.5-Hydrat. R. Wegscheider 73, 256.
Natriumchlorid. Elektrolyse m. Quecksilberkathode z. quant. Best. v. Na u. Cl. Ch. A. Peters 74, 127.
 — Lösl. in Chlorwasserstoffsäure. W. Herz 73, 274.
 — Reaktion d. Lsg. m. Nickel u. Platin über Hg. Ch. A. Peters 74, 170.
Natriumhydroxyd. Verh. g. Sauerstoff i. elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 39.
 — Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 337.
Natrium-3-Kalium-4-rhodanid. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
2-Natrium-2-Kieselsäure-2-aluminat: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Nephelin). Smp., D., Polymorphie; Smp. d. Gemische m. Anorthit. A. S. Ginsberg 73, 277.
Natrium-1-Hydro-2-oxyd. Natriylhydrat. Darst. Eigenschaften. Verbb. m. Wasserstoff-per-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 327.
Natriumrhodanid. Smp., Fließdruck, Lösungswärme d. Gemische m. Kaliumrhodanid. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
Natriumsulfat-10-Hydrat. Lösl. in Schwefelsäure. W. Herz 73, 274.
2-Natrium-sulfit. Lösungsvermög. f. Silberchlorid u. Silberbromid. Komplexkonstante d. Silber-2-sulfitanions. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
Natrium-hypo-sulfit. Verh. g. Jod i. alkalischer Lösung u. g. Wasserstoffperoxyd. Reaktionsgeschwindigkeit. E. Abel 74, 395.
Natrium-4thionat. Verh. g. Jod i. alkalischer Lsg. Bildg. bei Einw. von Wasserstoff-per-oxyd a. Hypo-Sulfit. Geschwindigkeitskonstante d. Reakt. E. Abel 74, 395.
Natrolith. Bildungs- u. Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
Natriylhydrat NaO_2H . Darst. Eigenschaften. J. D'Ans, W. Friederich 73, 326.
 — s. Natrium-1-Hydro-2-oxyd.
Nephelin. Smp., D., Polymorphie. A. S. Ginsberg 73, 277.
Neutralisationswärme d. Molybdänsäurekieselsäure. H. Copaux 74, 354.
Nickel. Einw. a. Natriumchloridlsg. über Quecksilber. Ch. A. Peters 74, 170.
 — Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
Nickel-2-acetat-2-Ammoniak. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 56.
Nickel-2-acetat-3-Phenylhydrazin. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 68.
Nickeleisen (Kamazit). Verh. d. Neumannschen Linien in demselben. F. Berwerth, G. Tammann 75, 145.
Nickel-2-formiat-3-Ammoniak-2-Hydrat. H. Grossmann, G. Jäger 73, 55.
Nickel-2-formiat-4-Ammoniak-2-Hydrat. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 55.
Nickel-2-formiat-1-Phenylhydrazin-3-Hydrat. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 67.

- Nickel-2-formiat-3-Pyridin.** Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 64.
Nickelhydroxyd (Ni^{II}). Bildg. aus Nickel durch NaCl -Lsg. über Hg.
 Ch. A. Peters 74, 170.
 — Lösungswärme i. HF. O. Mulert 75, 198.
Nickel-2-trichloracetat-3-Ammoniak-3-Hydrat. Smp. Darst. H. Grossmann, G. Jäger 73, 57.
Nitroprussidnatrium. Verh. g. Hydrazinhydrat. E. Biesalski, O. Hauser 74, 385.
 — s. auch Eisen-2-Natrium-1-nitroso-5-cyanid.

O.

- Ofen.** Druckofen, elektrischer. F. Fischer, H. Ploetze 75, 1.
 — elektrischer. Ch. A. Peters 74, 127.
Orthoklas. Bildungswärme, Kristallisationswärme, Lösungswärme. O. Mulert 75, 198.
Oxalsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 288.

P.

- Palladium.** Legg. m. Antimon; Schmelzdiagramm, Kleingefüge. W. Sander 75, 97.
Palladium-1-Antimon. Smp., Gleichgew. het. m. Schmelzen. W. Sander 75, 97.
Palladium-2-Antimon. Gleichgew. het. m. Schmelzen. W. Sander 75, 97.
3-Palladium-1-Antimon. Smp., Uwp., Gleichgew. m. Schmelzen. W. Sander 75, 97.
5-Palladium-3-Antimon. Uwp., Gleichgew. m. Schmelzen. W. Sander 75, 97.
Pentacyanohydrazinoferrisanres Natrium. E. Biesalski, O. Hauser 74, 384.
 — s. Eisen-3-Natrium-1-Hydrazin-5-cyanid-1-Hydrat (Fe^{II}).
Perowskit s. auch Calcium-meta-titanat.
Persäuren s. Per-Säuren.
Phenyllessigsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 287.
Phenylhydrazin. Verbb. m. organischen Salzen zweiwertiger Metalle. H. Grossmann, G. Jäger 73, 66.
Phosphor. Atomgew. a. d. Analyse v. Phosphor-3-bromid. G. P. Baxter, Ch. J. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
Phosphor-3-bromid. Reindarst., Analyse z. Atomgewichtsbest. v. Phosphor. G. P. Baxter, Ch. J. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
Phosphor-1-oxy-3-chlorid. Einw. auf Metalloxyde, Verbb. m. diesen. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
 — als kryoskopisches Lösungsmittel, Smp. G. Oddo, A. Mannessier 73, 259.
 — als kryoskopisches Lösungsmittel, Smp., mol. Gefrierpunktserniedrigung. P. Walden 74, 310.
2-Phosphor-3-oxy-4-chlorid. Bildg. b. Einw. v. POCl_3 a. Metalloxyde, Doppelverbb. m. Oxyden, Konstitution. H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.
Phosphor-3-jodid. Schmelzdiagramme d. Gemische m. SbJ_3 u. AsJ_3 . F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
Phosphorsäure. Adsorption durch Zinnsäuren. W. Mecklenburg 74, 215.
 — Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 289.
Phosphorwolframsäure s. Wolframsäurephosphorsäure.
Platin. Einw. a. Natriumchloridlsg. i. Gegenw. v. Hg. Ch. A. Peters 74, 170.
Platinalkylselenide (Pt^{II}). 2-Diäthylselenid-2-Chlor-Platin. E. Fritzmann 73, 248.
 — 1-Diäthyltrimethylendiselenid-2-Chlor-Platin. E. Fritzman 73, 251.
 — 2-Diisoamylselenid-2-Chlor-Platin (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 249.

Platin-Alkylselenide (Pt^{II}). 2-Dimethylselenid-2-Chlor-Platin. Darst. Isomerie. Löslichkeit. E. Fritzmann 73, 244.

— 4-Dimethylselenid-1-Platin-Platin-4-chlorid (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 247.

— 2-Diphenylselenid-2-Chlor-Platin. E. Fritzmann 73, 250.

— 2-Dipropylselenid-2-Chlor-Platin. E. Fritzmann 73, 248.

Polarlicht. Spektrum. A. Wegener 75, 124.

Polymorphie v. Antimon-Palladiumlegg. W. Sander 75, 97.

— v. Cer-4-Aluminium. R. Vogel 75, 41.

— v. Nephelin u. Anorthit. A. S. Ginsberg 73, 277.

— v. Rhodaniden d. Alkalien u. ihren Gemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

— v. Meta-Silikaten u. Meta-Titanaten d. Ca, Ba, Mn. S. Smolensky 73, 293.

Potential d. Elementes

Pt	$\left. \begin{array}{c} \text{PbJ}_2 \\ \text{J} \end{array} \right\} \text{fest}$	$\left. \begin{array}{c} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \\ \text{Lsg.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{KNO}_3 \\ \text{Lsg.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \\ \text{Lsg.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{CuJ} \\ \text{J} \end{array} \right\} \text{fest}$	Pt
----	---	--	--	--	---	----

P. P. Fedotieff 73, 173.

— d. Kathode; Best. b. Metalltrennungen. P. Baumann 74, 315.

— d. $\text{Pb}^{\text{IV}}/\text{Pb}^{\text{II}}$ -Elektrode. P. P. Fedotieff 73, 173.

— d. Zersetzung v. Metallsalzlsgg. an Quecksilberkathoden. P. Baumann 74, 315.

Potential, thermodynamisches. Anw. auf het. Gleichgew. v. Systemen m. schwer u. leicht flüchtigen Komponenten. P. Niggli 75, 161.

Portlandzement. Gleichgew. het. d. Gemische $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. E. Jänecke 73, 200; 74, 428.

Portlandzementklinker. Konstitution, Zustandsdiagramm, Verbb. desselben. E. Jänecke 73, 200; 74, 428.

— Nichtexistenz v. $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ darin. G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.

Propionsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 285.

Pyridin. Verbb. m. organischen Salzen zweiwertiger Metalle. H. Grossmann, G. Jäger 73, 58.

Pyrophanit s. Mangan-meta-titanat.

Q.

Quecksilber. Einw. a. NaCl -Lsg. in Gegenwart v. Ni od. Pt. Ch. A. Peters 74, 170.

— Kathode b. quant. Elektrolyse v. NaCl . Ch. A. Peters 74, 127.

— Legg. m. Lithium. G. Mc Phail Smith 74, 172.

— Reinigung durch Destillation. P. Baumann 74, 315.

— Trng. v. Wismut u. Kupfer durch Elektrolyse m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.

Quecksilber-2-bromid. Het. Gleichgew. i. Syst.: $\text{HgBr}_2-\text{HgJ}_2-\text{SO}_2$. P. Niggli 75, 161.

Quecksilberchlorid (Hg^{I}). Bildg. a. NaCl -Lsg. u. Hg in Gegenw. v. Pt. Ch. A. Peters 74, 170.

Quecksilberchlorid (Hg^{II}). Verbb. m. Chromaten. D. Strömholm 75, 277.

— Verh. g. Kobaltsalze (Co^{II}) i. Lösgg. Absorptionsspektren d. Lösgg. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 319.

Quecksilber-2-jodid. Het. Gleichgew. i. Syst.: $\text{HgJ}_2-\text{HgBr}_2-\text{SO}_2$. P. Niggli 75, 161.

Quecksilber-Kobalt (i. Doppelsalzen) s. Kobalt-Quecksilber.

Quecksilber-1-oxyd. Einw. a. POCl_3 . H. Bassett jun., H. St. Taylor 73, 75.

Quecksilber-meta-wolframat (Hg^{I}). Darst. Analyse. H. Copaux 74, 358.

R.

Radioaktivität. Adsorption durch Kolloide. E. Ebler, M. Fellner 73, 1.

Radioblei. Verh. g. Kieselsäuregel. E. Ebler, M. Fellner 73, 11.

- Radium.** Verh. g. Kieselsäuregel. E. Ebler, M. Fellner 73, 3.
Rapakivi. Verwitterungsprodukt v. Pegmatitgraniten. O. Aschan 74, 55.
Reaktionsgeschwindigkeit d. Einw. v. Wasserstoff-*per*-oxyd auf *Hypo*-Sulfit. E. Abel 74, 403.
 — d. Lösung v. Metallen in Jodlösungen. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
Reinheitsstufen f. Metalle. F. Mylius 74, 421.
Rhodanide d. Kobalts. Farbänderung in Lösgg. Abhängigkeit von der Konstitution. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 309.
Rhodonit s. Mangan-*meta*-silikat.
Rubidium. Best. spektralanalyt. kleiner Mengen neben Kalium. E. Wilke-Dörfurt 75, 132.
4-Rubidium-2-chlorid-2-chromat-4-Quecksilberchlorid-2-Hydrat (Hg^{II}). D. Strömholm 75, 284.
Rubidiumhydroxyd. Verh. g. Sauerstoff i. elektrischen Druckofen. Bildg. v. Rubidium-*per*-oxyd. F. Fischer, H. Ploetze 75, 39.
Rubidium-*per*-oxyd. Bildg. b. Einw. v. Sauerstoff a. Rubidiumhydroxyd i. elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 39.
Rubidiumrhodanid. Smpp., Uwpp., Fließdrucke d. Gemische m. Kaliumrhodanid. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

S.

- Per*-Säuren.** Bild. a. Wasserstoff-*per*-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 343.
Säure-*per*-oxyde. Bildg. a. Wasserstoff-*per*-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 343.
Salpetersäure. Nachw. neben salpetriger Säure m. Hydrazinsulfat. H. K. Sen, B. B. Dey 74, 52.
***Per*-Salpetersäure.** Bildg. a. 2-Stickstoff-5-oxyd u. Wasserstoff-*per*-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 344.
Salpetrige Säure. Einw. a. Hydrazin. H. K. Sen, B. B. Dey 74, 52.
Salzpaar, reziprokes. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbJ}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuJ} + \text{J}$. Löslichkeitsverhältnisse u. Gleichgew. het. P. P. Fedotieff 73, 173.
Sauerstoff. Best. d. in Meerwasser gelösten. E. Ruppin 75, 69.
 — Einw. a. Alkalihydroxyd i. elektrischen Druckofen. Best. i. Alkali-*per*-oxyd. F. Fischer, H. Ploetze 75, 30.
 — Einw. a. Bleioxyde u. Bleicarbonat i. elektrischen Druckofen. Bildg. v. 5-Blei-8-oxyd. F. Fischer, H. Ploetze 75, 15.
 — Einw. a. Calciumoxyd u. Strontiumoxyd i. elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 10.
 — Gleichgew. het., m. Manganmanganatschmelzen. F. Bahr, O. Sackur 73, 101.
Schmelzpunkt v. Aluminium, Cer, ihren Verbb. u. Legg. R. Vogel 75, 41.
 — v. Antimon, Arsen, Jod, SbJ₃, AsJ₃, PJ₃ sowie ihren binären Gemischen. F. M. Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.
 — v. Antimon, Palladium, ihren Verbb. u. Legg. W. Sander 75, 97.
 — v. Cadmium, Zink, Zinn. F. Mylius 74, 424.
 — v. Elementen, Zusammenhang m. ihrer linearen Ausdehnung. A. Stein 73, 270.
 — — Zusammenhang m. ihrer linearen Ausdehnung. G. Rudolf 75, 160.
 — v. Gold-Silberlegg. U. Raydt 75, 58.
 — v. Kaliumbromid, Kaliumfluorid u. ihren Gemischen. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.
 — v. Kaliumhalogeniden u. Alkalirhodaniden sowie ihren Gemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
 — v. Kalium, Natrium, ihren Verbb. u. Legg. G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk 74, 152.
 — v. Mineralien (Anorthit, Nephelin, Eukryptit). A. S. Ginsberg 73, 277.
 — v. Phosphor-1-oxy-3-chlorid. P. Walden 74, 310.

- Schmelzpunkt** v. Phosphor-*oxy*-chlorid. G. Oddo, A. Mannessier 73, 259.
— d. Platin-Alkylselenidverbb. (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 245.
— v. *Meta*-Silikaten u. *Meta*-Titanaten d. Ca, Ba, Mn. S. Smolensky 73, 293.
— v. Spodumen; Theorie d. Schmelzen. K. Endell, R. Rieke 74, 33.
— v. Tellur, Schwefel, Jod u. d. Tellur-Schwefel- u. Tellur-Jodgemischen. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
— d. Verbb. v. organischen Salzen zweiwertiger Metalle m. Ammoniak, Pyridin, Phenylhydrazin. H. Grossmann, G. Jäger 73, 49.
Schwefel. Schmelzpunktsdiagramm d. Gemische m. Tellur. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
Schwefelharnstoff. Zustandsdiagramm d. Gemische m. Ammoniumrhodanid. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
Schwefel-2-oxyd. Het. Gleichgew. i. Syst.: $\text{SO}_2\text{—HgBr}_2\text{—HgJ}_2$; Löslichkeiten, kritische Erscheinungen. P. Niggli 75, 161.
Schwefelsäure. Best. i. Meerwasser. E. Ruppin 75, 69.
— Lösungsmittel f. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ u. K_2SO_4 . W. Herz 73, 274.
Per-Schwefelsäure. Darst. a. Chlorschwefelsäure u. Wasserstoff-*per*-oxyd. Eigenschaften. Bezz. z. Sulfomonopersäure. J. D'Ans, W. Friederich 73, 350.
Schwefelsäure-1-chlorid s. Chlorschwefelsäure.
Schwefelsäure-1-fluorid s. Fluorschwefelsäure.
Schwefelwasserstoff. Siedepunktserhöhung, molare. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.
Selenide. Komplexverbb. d. Alkylselenide m. Platinsalzen (Pt^{II}). E. Fritzmann 73, 239.
Selenige Säure. Heteropolysäuren m. Vanadinsäure. W. Prandtl, M. Humbert 73, 223.
Selenigvanadinate s. Vanadinsäureselenite.
Selen-2-oxyd. Verbb. mit 6 Vanadinen zu Heteropolysalzen. W. Prandtl, M. Humbert 73, 225.
Siedepunkte v. Kobalt-2-rhodanidlsgg. in Äthylalkohol. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 311.
Siedepunktserhöhung, molare v. Essigsäure. E. Beckmann, K. Haring, R. Hanslian, J. von Bosse 74, 291.
— v. Schwefel-, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff. E. Beckmann, W. Weber 74, 297.
Silber. Anode b. quant. Elektrolyse v. NaCl. Ch. A. Peters 74, 127.
— Legg. m. Gold, Schmelzdiagramm, Kleingefüge. U. Raydt 75, 58.
— Reindarst. G. P. Baxter, Ch. J. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
— Trnng. v. Wismut durch Elektrolyse m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.
Silberbromid. Löslichk. i. Natriumsulfitlsgg. Komplexkonstante d. Silber-2-sulfitanions. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
Silberchlorid. Löslichk. i. Natriumsulfitlsgg. Komplexkonstante d. Silber-2-sulfitanions. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
Silbersulfit. Komplexkonstante d. Silber-2-sulfitanions. R. Luther, A. Leubner 74, 389.
Silikate. Best. d. Alkalien durch Aufschließen m. Calciumchlorid. E. Mäkinen 74, 74.
— Best. d. Eisen-1-oxydgehaltes. M. Dittrich, A. Leonhard 74, 21.
— Best. d. Wassers. M. Dittrich, W. Eitel 75, 373.
— Nachw. Ph. E. Browning 74, 86.
— Wärmetönung d. Bildung, Kristallisation u. Lsg. in HF. O. Mulert 75, 198.
Silicium-2-oxyd. Gel. Verh. g. Radioblei, Uran u. Uran X. E. Ebler, M. Fellner 73, 21.

- Silleium-2-oxyd.** Gel. Verh. g. Radium. E. Ebler, M. Fellner 73, 3.
 — Gel. Untersuch. seiner Struktur m. d. Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 125.
 — Gleichgew. het. i. Syst.: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Portlandzementklinker). G. A. Rankin, F. E. Wright 75, 63.
 — Gleichgew., het. im Syst. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Portlandzement). E. Jänecke 73, 200.
 — Sol, Verh. g. Radiumemanation. E. Ebler, M. Fellner 73, 20.
 — Wärmetönung d. Auflösung v. kristallisiertem u. geschmolzenem — in HF. O. Mulert 75, 198.
Silicofluoride. Nachweis. Ph. E. Browning 74, 86.
Silicomolybdänsäure s. Molybdänsäurekieselsäure.
Spektralanalyse. Absorptionsspektren von Kobaltrhodaniden i. Lösgg. Abhängigkeit v. d. Konstitut. A. Hantzsch, Y. Shibata 73, 309.
 — Rubidium. Best. kleiner Mengen neben Kalium. Verfahren u. Apparatur. E. Wilke-Dörfurt 75, 132.
 — Spektrum d. Polarlichtes. A. Wegener 75, 124.
Spektrallampe. E. Wilke-Dörfurt 75, 135.
Sphen s. Calciumsilikat-titanat.
Spodumen. Smp., D., Kristalloptik. K. Endell, R. Rieke 74, 33.
 — Verh. b. Erhitzen. A. Brun 75, 68.
Stickstoff. Best. d. i. Meerwasser gelöst —. E. Ruppin 75, 69.
 — Reindarst. G. P. Baxter, Ch. J. Moore, A. C. Boylston 74, 365.
2-Stickstoff-5-oxyd. Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd. Bildg. v. Per-Salpetersäure. J. D'Ans, W. Friederich 73, 344.
Strontium. Nachweis. Ph. E. Browning, Ph. L. Blumenthal 73, 385.
Strontium-per-oxyd. Bildg. a. Strontiumoxyd u. Sauerstoff im elektrischen Druckofen. F. Fischer, H. Ploetze 75, 11.
Struktur v. Gallerten. Untersuchung m. d. Ultramikroskop. W. Bachmann 73, 125.
Sulfate. Best. i. Meerwasser. E. Ruppin 75, 69.
Hypo-Sulfite. Verh. g. Jod in alkalischer Lösung. E. Abel 74, 395.
Sulfoharnstoff s. Schwefelharnstoff.
Sulfomonopersäure. Darst. a. Chlorschwefelsäure u. Wasserstoff-per-oxyd. Eigenschaft. Bezz. z. Per-Schwefelsäure. J. D'Ans, W. Friederich 73, 347.

T.

- Tellur.** Legg. m. Schwefel u. Jod, Schmelzpunktsdiagramm. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
 — Reindarst. Einw. einiger Verbb. auf Sulfide. Stellung i. System. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
2-Tellur-6-Ammonium-7-sulfid. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
2-Tellur-3-Barium-7-sulfid. Kristallform. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
Tellur-4-jodid. Smp., Gleichgew. het. d. Tellur-Jod-Schmelzen. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
Tellur-4-jodid. Smp., Gleichgew. het. d. Tellur-Jod-Schmelzen. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
Tellur-Kalium-sulfid. Elektrolyse. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
2-Tellur-3-oxy-1-hydroxy-1-nitrat. Krystallform, Kristalloptik. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
Tellur-Schwefelwasserstoffsäure. Salze derselben. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
Temperaturkoeffizient d. Brown-Zsigmondyschen Molekularbewegung. M. Seddig 73, 360.
Tetrathionate s. 4Thionat.
Thallium-3eromat-3-Hydrat (Fl^{III}). J. Gewecke 75, 275.
Thallium-1-chlorat (Fl^{I}). J. Gewecke 75, 272.

- Thallium-3-chlorat-4-Hydrat** (Fl^{III}). J. Gewecke 75, 273.
Thallium-3-per-chlorat-6-Hydrat (Fl^{III}). J. Gewecke 75, 274.
Thallium-3-jodat-2-Hydrat (Fl^{III}). J. Gewecke 75, 276.
Thallium-3-jodat-12-Hydrat (Fl^{III}). J. Gewecke 75, 275.
Thioharnstoff s. Schwefelharnstoff.
Thionat. Verh. g. Jod i. alkalischer Lösg. E. Abel 74, 395.
Thiosulfate s. *Hypo*-Sulfite.
Titan. Verbrennungswärme, Verh. d. Luft. W. G. Mixter 74, 95.
Titaneisenerze. Analyse. Konstitution. W. Manchot, B. Heffner 74, 79.
Titanit s. Calciumsilikat-titanat.
Titan-2-oxyd. Bildungswärme. W. G. Mixter 74, 122.
 — Einfl. a. d. Best. des Eisen-1-oxyd-Gehaltes in Silikatgesteinen. M. Dittrich, A. Leonhard 74, 21.
Tricarballylsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 286.
Trichloressigsäure. Salze zweiwertiger Metalle. Verbb. m. Ammoniak, Pyridin, Phenylhydrazin. H. Grossmann, G. Jäger 73, 51.
Tyndallometer. Apparat z. Best. d. Intensität des Tyndallkegels v. Lösgg. W. Mecklenburg 74, 239.

U.

- Ultramikroskop**. Anwendung z. Photographie d. Brownschen Molekularbewegung. M. Seddig 73, 360.
 — Anw. z. Untersuchung d. Struktur v. Gallerten. W. Bachmann 73, 125.
 — Unters. d. Koagulation v. Goldhydrosol. A. Galecki 74, 176.
Umwandlungspunkt v. Antimon-Palladiumlegg. W. Sander 75, 97.
 — v. Cadmium-1-Magnesium u. s. Legg. m. d. Komponenten. G. G. Urasow 73, 31.
 — v. Cer-4-Aluminium. R. Vogel 75, 41.
 — v. Nephelin. A. S. Ginsberg 73, 277.
 — v. Rhodaniden d. Alkalien u. ihren Gemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
 — v. *Meta*-Silikaten, *Meta*-Titanaten u. ihren Gemischen. S. Smolensky 73, 293.
 — v. Spodumen. A. Brun 75, 68.
Uran. Verh. g. Kieselsäuregel. E. Ebler, M. Fellner 73, 27.

V.

- Vanadinmolybdänate** s. Molybdänsäurevanadinate.
Vanadinsäure. Heteropolysäuren, derselben. W. Prandtl 73, 223.
6 Vanadinsäure. Bestandteil v. Heteropolysäuren. W. Prandtl, M. Humbert 73, 223.
Vanadinsäureselenite. Ammoniumsalze: $(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_4\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_4$. W. Prandtl, M. Humbert 73, 229.
 — Kaliumsalze: $\text{K}_3\text{HV}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_4$; $\text{K}_3\text{HV}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_4$. W. Prandtl, M. Humbert 73, 228.
 — Natriumsalze: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_4$; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W. Prandtl, M. Humbert 73, 226.
 — Salze: $\text{R}_3\text{HV}_6\text{O}_{17}(\text{SeO}_2)_{12} + \text{aq.}$ W. Prandtl, M. Humbert 73, 231.
 — Salze: $(\text{R}_4\text{V}_6\text{O}_{17})_2(\text{H}_2\text{SeO}_3)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. W. Prandtl, M. Humbert 73, 232.
 — Salze: $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{V}_3\text{O}_5(\text{SeO}_2)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. W. Prandtl, M. Humbert 73, 233.
 — Säuren: $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_4 + 0.4.8\text{H}_2\text{O}$. W. Prandtl, M. Humbert 73, 225.
Vanadinwolframate s. Wolframsäurevanadinate.
Verbindungen, chemische, v. veränderlicher Zusammensetzung, Leitverm., Härte, Kleingefüge. G. G. Urasow 73, 31.

Verbrennungswärme s. Wärmetönung d. Verbrennung.

Verselfungsgeschwindigkeit durch Molybdänsäurelösgg. allein u. gemischt m. isohydrischer Lösg. v. organischen Säuren und v. Phosphors. Arsens u. Jodsäure. R. Wintgen 74, 281.

W.

Wärme, spez. v. Fluorwasserstoffsäure. O. Mulert 75, 198.

Wärmetönung d. Bildg., Kristallisation u. d. Auflösung d. Silikate v. Zn, Mn, Mg, Al. O. Mulert 75, 198.

— d. Bildg. v. Titan-2-oxd. W. G. Mixer 74, 122.

— d. Lösung, Hydratation u. Koagulation v. Kieselsäure. O. Mulert 75, 198.

— d. Lösung v. Kaliumhalogeniden, Alkalirhodaniden u. ihren binären Gemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.

— d. Lösung v. Metalloxyden in HF. O. Mulert 75, 198.

Wanderungsgeschwindigkeit v. Kationen, Zusammenhang m. Lösungsgeschw. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.

Wasser. Best. i. Silikaten. M. Dittrich, W. Eitel 75, 373.

— d. Meeres, Untersuchungsmethoden. E. Ruppin 75, 69.

Wasserstoff. Vorkommen in der Atmosphäre. Gehalt in verschiedenen Höhen. A. Wegener 75, 128.

Wasserstoff-per-oxyd. Einw. a. Acetylchlorid. Bildg. v. *Per*-Essigsäure u. Diacetylperoxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 355.

— Einw. a. Chlorschwefelsäure. Bildg. von Sulfomonopersäure u. *Per*-Schwefelsäure. J. D'Ans, W. Friederich 73, 346.

— Einw. a. Fluorschwefelsäure. J. D'Ans, W. Friederich 73, 350.

— Einw. a. Natriumacetat. J. D'Ans, W. Friederich 73, 337.

— Einw. a. Säuren u. Säureanhydride. J. D'Ans, W. Friederich 73, 343.

— Einw. a. 2-Stickstoff-5-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 344.

— Einw. a. *Hypo*-Sulfit. Reaktionsgeschwindigkeit. E. Abel 74, 403.

— Katalyse durch 2Chromate. E. H. Riesenfeld 74, 48.

— Metallsalze. J. D'Ans, W. Friederich 73, 326.

— Natriumsalze u. Natrylhydrat. Darst., Eigenschaften. J. D'Ans, W. Friederich 73, 326.

— Verh. g. Calcium. Bildg. v. Calcium-2-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 341.

— Verh. g. Kalium. Bildg. v. Kalium-1-Hydro-2-oxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 339.

— Verh. g. Natriumhydroxyd. J. D'Ans, W. Friederich 73, 337.

Wasserstoff-per-oxyd 100%iges. Darst. Derivate. J. D'Ans, W. Friederich 73, 326.

Weinsäure. Verseifungsgeschwindigkeit allein u. i. isohydrischen Gemisch m. Molybdänsäure. R. Wintgen 74, 286.

Wismut. Trenng. v. Quecksilber, Silber, Cadmium, Antimon durch Elektrolyse m. Quecksilberkathode. P. Baumann 74, 315.

Meta-Wolframate. Bariumsalz. Wassergehalt. H. Copaux 74, 353.

— Konstitution. A. Rosenheim 75, 141.

— — Leitvermögen. Kryoskop. Verhalten. H. Copaux 74, 351.

— Quecksilber (Hg¹). Darst. Analyse. H. Copaux 74, 358.

— s. auch 12-Wolframsäureaquate.

12-Wolframsäureaquate (*Meta*-Wolframate). Dimethylpyroniumsalz: $(C_7H_3O_2)_6H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$. A. Rosenheim 75, 143.

— Konstitution. A. Rosenheim 75, 141.

— Leitvermögen. Kryoskop. Verhalten. H. Copaux 74, 353.

Wolframsäureaquesäure (*Meta*-Wolframsäure). Leitvermögen. Neutralisationskurve. Gefrierpunktserniedrigung. H. Copaux 74, 361.

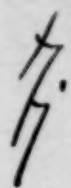
Wolframsäureborate. Konstit. Leitvermö. Gefrierpunktserniedr. i. Wasser. H. Copaux 74, 352.

- Wolframsäureborsäure.** Leitvermög. Neutralisationskurve. Gefrierpunkts-
erniedrigung. H. Copaux 74, 361.
Wolframsäurekieselsäure. Leitvermög. Neutralisationskurve. Gefrierpunkts-
erniedrigung. H. Copaux 74, 361.
Wolframsäurephosphate. Quecksilbersalz. (Hg^I) Darst. Analyse. H. Copaux
74, 360.
Wolframsäurephosphorsäure. Leitvermög. Neutralisationskurve. Gefrier-
punkts-erniedrigung. H. Copaux 74, 360.
Wolframsäurevanadinate. Konstitut. W. Prandtl 73, 234.
Wollastonit s. Calcium-*meta*-silikat.

Z.

- Zähigkeit** v. Lsgg., Einfl. a. d. Lösungsgeschw. v. Metallen. R. G. van Name,
R. S. Bosworth 74, 1.
Zeitregistrierung. M. Seddig 73, 360.
Zersetzungsspannung s. Potential d. Zersetzung.
Zink. Reinheit d. Handelswaren. Analyse. F. Mylius 74, 410.
 — Schmelzpunkt. F. Mylius 74, 424.
 — Trng. v. Cadmium durch Elektrolyse m. Quecksilberkathode. P. Bau-
mann 74, 315.
Zink-2-acetat. Verbb. m. Pyridin. H. Grossmann, G. Jäger 73, 62.
Zink-2-acetat-5-Ammoniak-6-Hydrat. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger
73, 52.
Zinkate. Bildg. b. Lsg. v. Zinkhydroxyd in Alkalilaugen. O. Klein
74, 157.
 — Konstitut. der Lsgg. A. Hantzsch 75, 371.
Zink-2-formiat-2¹/₂-Ammoniak. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 52.
Zink-2-formiat-2-Phenylhydrazin. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 67.
Zink-2-formiat-2-Pyridin. Darst. Smp. H. Grossmann, G. Jäger 73, 62.
Zinkhydroxyd. Lösl. in KOH- u. NaOH-Lsgg.; Modifikationen. O. Klein 74, 157.
 — alkalische Lsgg. Natur derselben. A. Hantzsch 75, 371.
Zinkoxyd. Einw. a. Phosphoroxychlorid. H. Bassett jun., H. St. Taylor
73, 75.
 — Lösungswärme in HF; Reaktionswärme d. Bildung v. Zinksilikaten. O.
Mulert 75, 198.
2-Zink-2-hydroxy-1-oxyd. Bildg., Lösl. in KOH. O. Klein 74, 157.
Zinkoxyd-2-Phosphor-oxy-chlorid. ZnO.2POCl₃. H. Bassett jun., H. St. Tay-
lor 73, 75.
Zink-*meta*-silikat. Wärmetönung d. Bildg. u. Auflösg. in HF. O. Mulert 75, 198.
2-Zink-1-ortho-silikat. Wärmetönung d. Bildg. u. d. Lsg. i. HF. O. Mulert
75, 198.
Zinksilikat-hydrat. O. Mulert 75, 198.
Zinn. Lösungsgeschw. in Jodlsgg. R. G. van Name, R. S. Bosworth 74, 1.
 — Reinheit d. Handelswaren. Analyse. F. Mylius 74, 417.
 — Schmelzpunkt. F. Mylius 74, 424.
Zinn-2-oxyd. Isomerie. W. Mecklenburg 74, 207.
Zinnsäure. Darst. kolloidaler — bei verschiedenen Temperaturen. Ana-
lyse. W. Mecklenburg 74, 210.
 — Isomerie. W. Mecklenburg 74, 207.
 — Peptisierung durch Salzsäure u. Fällung durch Sulfat. Verh. d. ver-
schiedensten Modifikationen. W. Mecklenburg 74, 221.
 — Tyndallintensitäten verschiedener Modifikationen in Lsgg. Haltbar-
keit d. Lsgg. W. Mecklenburg 74, 244.
 — Verh. verd. Lsgg. verschiedener Modifikationen. W. Mecklenburg 74, 246.
 — Verh. g. Salzsäure u. Phosphorsäure. W. Mecklenburg 74, 214.
 — — s. auch Zinn-2-oxyd.
Zustandsdiagramm v. Aluminium-Cerlegg. R. Vogel 75, 41.
 — d. Anorthit-Nephelinalgemische. A. S. Ginsberg 73, 277.
 — v. Antimon-Jod, Arsen-Jod, SbJ₃-PJ₃, SbJ₃-AsJ₃, AsJ₃-PJ₃. F. M.
Jaeger, H. J. Doornbosch 75, 261.

- Zustandsdiagramm v. Antimon-Palladiumlegg. W. Sander 75, 97.
— d. Gold-Silberlegg. U. Raydt 75, 58.
— v. Kaliumbromid - Kaliumfluoridgemischen. N. S. Kurnakow, J. B. Wrzesnewsky 74, 89.
— v. Kaliumhalogenid- u. Alkalirhodanidgemischen. J. B. Wrzesnewsky 74, 95.
— v. Kalium-Natriumlegg. G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk 74, 152.
— d. *Meta*-Silikat u. *Meta*-Titanat-Gemische d. Ca u. Mn. S. Smolensky 73, 293.
— d. Systeme: $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ u. $\text{Ca}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. E. Jänecke 73, 200; 74, 428.
— d. Systemes: $\text{HgBr}_2-\text{HgJ}_2-\text{SO}_4$. P. Niggli 75, 161.
— d. Tellur-Schwefel und Tellur-Jodgemische. F. M. Jaeger, J. B. Menke 75, 241.
— ternärer Systeme aus schwer u. leicht flüchtigen Stoffen. P. Niggli 75, 161.



Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., Ph. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, F. W. KÖSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, Th. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.



Leipzig und Hamburg.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 25. Juni 1912. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
M. Dittrich u. W. Eitel, Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöcz'schen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten. Mit 1 Figur im Text. (19. März 1912.)	373
Druckfehlerberichtigung	382
<hr/>	
Autorenregister für die Bände 73, 74, 75	383
Sachregister für die Bände 73, 74, 75	387

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 12. Juni 1912):

- N. I. Stepanov, Über die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen. I. Teil. (25. Mai 1912.)
- A. C. Vournasos, Die Bildung der Metallstickstoffe mittels Sulfoeyan- und Cyanverbindungen. (4. Juni 1912.)
- R. Loebe u. E. Becker, Das System Eisen-Schwefeleisen. (5. Juni 1912.)
- H. L. Ward, Der Permanganat-Oxalat-Prozeß für die Bestimmung von Kupfer, verbunden mit Cadmium, Arsen, Eisen und Blei. (6. Juni 1912.)
- H. L. Ward, Die Bestimmung von Blei, Nickel und Zink bei Niederschlag als Oxalate und Titration mit Cadmium-Permanganat. (6. Juni 1912.)
- Ernst Beckmann, Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid und Chromylchlorid als ebullioskopische Lösungsmittel. (6. Juni 1912.)
- R. A. Joyner, Die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds. (8. Juni 1912.)
- Paul Rohland, Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens. V. (12. Juni 1912.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz,
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,
zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1
zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

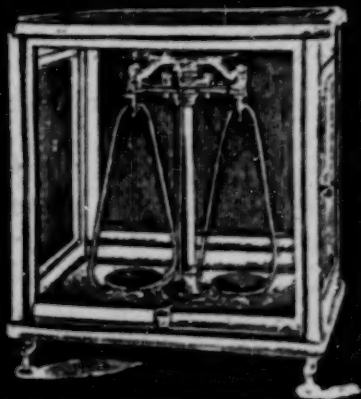
Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden mit 10 Pfg. für den 16 seitigen Druckbogen berechnet (angefangene Bogen werden voll berechnet).

Paul Bunge

Hamburg, Ottostrasse No. 13
Mechanisches Institut

— gegründet 1866. —



Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Wagen

empfiehlt seine

Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Wagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen. Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplôme d'honneur u. Extra-Ehrenpreis von Fr. 300.
Weltausstellung Paris 1900: Grand Prix.
Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

— Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. —



Taschenspektroskop mit Skale und Linsenscheibe.

Polarisationsapparate, Spektralapparate, Kolorimeter, Spektralphotometer, Projektionsapparate und andere wissenschaftliche Instrumente.

Preislisten kostenlos.

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme von **G. Tammann** in Göttingen. VII, 184 S. mit 28 Abbildungen im Text. 1907.
M. 9.—.

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten beziehen sich auf die Frage, welche Änderung ein Lösungsmittel durch den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigenschaften erhält, als befände er sich unter einem höhern Druck.

Das periodische System. Seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik von **Georg Rudorf**, Ph. D., B. Sc. (London). Vermehrte und vom Verfasser vollständig umgearbeitete Deutsche Ausgabe. Die Übersetzung unter Mitwirkung von Dr. Hans Riesenfeld, Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau. XV, 307 S. mit 11 Figuren im Text. 1904.
M. 10.—.

Technisch-chemische Jahrbücher: Die Geschichte des periodischen Systems ist verknüpft mit eingehenden Betrachtungen über die Natur der Atome, den Urstoff und die Verwandelbarkeit der Materie. Von besonderem Interesse erscheinen hier die Forschungen der Sternenspektroskopie oder der Astrochemie, an welchen in hervorragender Weise **Norman Lockyer** beteiligt ist.

